

Eliz Paula Manfroi

**DESENVOLVIMENTO DE AGLOMERANTES ECOEFICIENTES COM
ENCAPSULAMENTO DE METAIS PESADOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de Doutora em
Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Ing Malik Cheriaf

Coorientadora:

Prof (a). Dr. Ing. Janaíde Cavalcante Rocha

Florianópolis-SC
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Manfroí, Eliz Paula

Desenvolvimento de aglomerantes ecoeficientes com
encapsulamento de metais pesados / Eliz Paula Manfroí ;
orientador, Malik Cheriaf ; coorientadora, Janaíde
Cavalcante Rocha. - Florianópolis, SC, 2014.
305 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil.

Inclui referências

1. Engenharia Civil. 2. Aglomerantes ecoeficientes. 3.
Encapsulamento de metais pesados. 4. Etringita. 5. Cinza
pesada. I. Cheriaf, Malik. II. Cavalcante Rocha, Janaíde.
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido Augusto Malfatti pelo apoio, amor e segurança durante todos os momentos do desenvolvimento desta Tese.

A minha mãe que sempre me incentivou a estudar e a nunca desistir dos meus objetivos, apesar de todas adversidades. Ao meu pai pelos bons conselhos.

Ao meu orientador Prof. Dr.Ing.Malik Cheriaf pelos ensinamentos transmitidos e ao apoio durante o Mestrado e Doutorado. A professora Dr. (a). Ing. Janaíde Cavalcante Rocha por ter me recebido no laboratório Valores e pela colaboração na pesquisa.

Aos meus queridos avós (*in memorian*) que sempre me incentivaram a fazer Doutorado e a seguir na área de pesquisa. Saudades...

A todos os meus familiares por entenderem os momentos em que estive ausente para me dedicar aos estudos.

A todos os colegas do laboratório ValoRes.

Ao professor Dr. João Cardoso de Lima pela recepção e conhecimentos transmitidos.

Ao funcionário do LMCC Roque pelas boas risadas nos momentos em que estava cansada.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À todos que de qualquer maneira contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta pesquisa.

RESUMO

A produção de aglomerantes para uso na construção civil gera impactos ambientais em vários países do mundo. Devido ao crescente consumo de aglomerantes é necessário buscar alternativas para redução dos impactos ambientais e custos da produção. O uso de aglomerantes ecoeficientes, ou seja, aglomerantes produzidos com redução nos impactos ambientais, tais como: redução da extração da matéria-prima, da energia de calcinação e da emissão de CO₂; aproveitamento de resíduos como matéria-prima e ainda com encapsulamento de metais pesados representam uma alternativa para o desenvolvimento sustentável deste material. Neste estudo, foram produzidos aglomerantes ecoeficientes com substituição parcial do cimento aluminoso pelos resíduos gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada. A substituição parcial do cimento aluminoso por gesso FGD foi realizada com o objetivo de formar etringita, a qual foi utilizada para encapsular metais pesados dos resíduos gesso FGD e lama vermelha. Para avaliar o potencial da cinza pesada no encapsulamento dos metais, o cimento aluminoso e o gesso FGD foram substituídos parcialmente por cinza pesada. Para isso, foram produzidas pastas e argamassas com diferentes proporções de cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada. Os resultados dos estudos dos compostos hidratados realizados nas pastas e argamassas por meio das técnicas de difratometria de raios-X (DRX), calorimetria diferencial exploratória (DSC), microscopia eletrônica de varredura e proporção das fases por meio da metodologia de intensidade integrada (DRX) mostraram que quanto mais próxima a relação cimento aluminoso/gesso FGD (CA/FGD) das pastas e argamassas produzidas nesta pesquisa da relação CA/FGD teórica para formação de etringita, maior a quantidade de etringita formada. Os resultados de resistência à compressão e tração na flexão, absorção de água por capilaridade e avaliação do encapsulamento dos metais pesados em argamassas mostraram que a relação CA/FGD mais indicada é de 5,7. Os resultados mostraram que o cimento aluminoso pode ser substituído por gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada para produção de argamassas com o encapsulamento parcial de metais pesados na estrutura da etringita e cinza pesada.

Palavras-chave: Aglomerante. Encapsulamento. Etringita. Cinza Pesada. Lama Vermelha. Gesso FGD.

ABSTRACT

The production of binders for the use in civil construction generate environmental impacts in several countries of the world. Due to the increasing use of binders is necessary to search alternatives to reduce environmental impacts and production costs. The use of eco-efficient binders, ie binders produced with reduced environmental impacts, such as: reduction of the extraction of raw materials, calcination energy and CO₂ emissions; use of wastes as raw material and with heavy metal encapsulation provides an alternative for the sustainable development this material. In this work were produced eco-efficient binders with partial replacement of the aluminate cement for wastes FGD gypsum, red mud and bottom ash. The partial replacement of aluminate cement for FGD gypsum was carried out with the aim of form ettringite, which was used to encapsulate heavy metals from waste FGD gypsum and red mud. To evaluate the potential of the bottom ash in the encapsulation of the metals, aluminate cement and the FGD gypsum were partially replaced by bottom ash. For this, pastes and mortars were produced with different proportions of aluminate cement, FGD gypsum, red mud and bottom ash. The results of the studies of hydrated compounds made in pastes and mortars using X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and proportion of the phases by means of integrated intensity methodology (XRD) showed that the closer the ratio aluminate cement/FGD gypsum (CA/FGD) of the pastes and mortars produced in this research of the ratio theoretical CA/FGD for ettringite formation, the greater the amount of ettringite formed. The results of compressive and flexural strength tests, water absorption by capillarity and evaluation of the encapsulation of heavy metals in mortars showed that the ratio CA/FGD most appropriate is 5,7. The results showed that the aluminte cement can be replaced for FGD gypsum, red mud and bottom ash to produce mortars with partial encapsulation of heavy metals in the structure of the ettringite and bottom ash.

Keywords: Binder. Encapsulation. Ettringite. Bottom Ash. Red Mud. FGD Gypsum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Bauxito e alumina	35
Figura 2– Processo Bayer.....	36
Figura 3– Distribuição granulométrica da lama vermelha da Grécia determinada por granulometria à laser	38
Figura 4– Termograma de lama vermelha da região norte do Brasil	41
Figura 5– Curva de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da lama vermelha da Grécia.....	42
Figura 6– Difrátograma da lama vermelha da região norte do Brasil ...	43
Figura 7– Difrátograma lama vermelha de Atenas.....	44
Figura 8– Difrátograma lama vermelha francesa (1997).....	45
Figura 9– Análise por difração de raios-X da lama vermelha calcinada à 600,650, 700, 750 e 800°C	46
Figura 10- Distribuição granulométrica do gesso FGD da China	49
Figura 11- Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do gesso FGD	52
Figura 12- Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TG) do gesso FGD da China	53
Figura 13– Difrátograma do gesso FGD da Espanha seco a 60°C	54
Figura 14– Difrátograma do gesso FGD da Espanha seco a 105°C	55
Figura 15– Difrátogramas do gesso FGD da China seco e calcinado ...	56
Figura 16- Possibilidades de interação entre os íons dos resíduos e o cimento.....	62
Figura 17– Resultados dos ensaios de lixiviação com água e solução de ácido nítrico.....	65
Figura 18– Espectrogramas das amostras (a) Pastas contendo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, monossulfato-placas (b) Pastas contendo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, etringita-agulhas (c) Pastas contendo $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, monossulfato-placas (d) Pastas contendo $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, etringita-agulhas	66
Figura 19– Difrátogramas dos cimentos produzidos com FGD e cinza pesada.....	70
Figura 20– Difrátograma da pasta produzida com cimento sinterizado a 1350°C.....	71
Figura 21– Difrátograma do cimento sulfoaluminoso X calcinado a 1250°C.....	73
Figura 22– Difrátograma do cimento sulfoaluminoso Y calcinado a 1250°C.....	74
Figura 23– Resistência à compressão dos cimentos aos 28 dias <i>versus</i> conteúdo de dihidrato e anidrita de origens diferentes	79

Figura 24– Resistência à compressão aos 28 dias dos cimentos produzidos em escala industrial <i>versus</i> teor de dihidratado, hemidrato e anidrita nos cimentos	80
Figura 25– Curvas de evolução de calor ao longo do tempo das pastas com cimento aluminoso e gesso FGD.....	83
Figura 26– Difrátogramas das pastas produzidas com cimento aluminoso e cimento PLC.....	85
Figura 27– Difrátogramas das pastas produzidas com cimento aluminoso, cimento PLC e 10% de gesso FGD.....	85
Figura 28– Curvas de evolução de calor ao longo do tempo dos aglomerantes ternários	87
Figura 29– Difrátogramas das pastas produzidas com cimento CSFAB#3 e 30% de gesso FGD e cimento CSFAB#3 sem adição de gesso FGD	91
Figura 30– Microscopia eletrônica de varredura aos 28 dias da pasta produzida com cimento CSFAB#3 e 30% de gesso FGD.....	91
Figura 31– Termogramas das pastas produzidas com cimento CSFAB#3 e 30% de gesso FGD.....	92
Figura 32- Difrátogramas das pastas com 15% de lama calcinada a 600°C	94
Figura 33- Termogramas das pastas produzidas com 15% de lama vermelha e da pasta referência.....	95
Figura 34– Efeito da quantidade de lama vermelha na resistência à compressão dos cimentos aos 28 dias	97
Figura 35 – Difrátograma da amostra 3 de clínquer.....	99
Figura 36- Fluxograma das principais etapas metodológicas	105
Figura 37– Fluxograma do programa experimental - Caracterização das matérias-primas.....	109
Figura 38– Espectrômetro de fluorescência de raios-X	110
Figura 39- Procedimentos para determinação da solução de extração.....	113
Figura 40– Agitador rotatório	114
Figura 41– Fluxograma do programa experimental – Estudo de dosagem dos aglomerantes em pastas	116
Figura 42– Posicionamento do fio termopar no interior do corpo de prova: procedimento para pastas de cimento Portland.....	122
Figura 43– Pastas no exterior das caixas térmicas	122
Figura 44– Fluxograma do programa experimental – Estudo de dosagem dos aglomerantes em argamassas.....	130
Figura 45– Fluxograma do programa experimental – Produção de argamassas com aglomerantes ecoeficientes	134
Figura 46– Argamassas envolvidas com plástico e alumínio mantidas em sala climatizada.....	135

Figura 47– Argamassa na prensa hidráulica: resistência à tração na flexão	136
Figura 48–Argamassa na prensa hidráulica: resistência à compressão	136
Figura 49– Aparato para o ensaio de absorção de água por capilaridade	138
Figura 50– Argamassas no tanque.....	139
Figura 51– Difratoograma do cimento aluminoso.....	143
Figura 52– Difratoograma do gesso FGD <i>in natura</i>	148
Figura 53– Difratoograma do gesso FGD seco a 50°C	149
Figura 54– Análises de calorimetria diferencial de exploratória (DSC) e termogravimétrica (TGA) do gesso FGD <i>in natura</i>	150
Figura 55– Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e termogravimétrica (TGA) do gesso FGD seco a 50°C	151
Figura 56– Imagem da microestrutura do gesso FGD calcinado a 150°C-1h com aumento de 100 vezes.....	152
Figura 57– Imagem da microestrutura do gesso FGD calcinado a 150°C com aumento de 500 vezes.....	152
Figura 58– Curva de distribuição granulométrica do gesso FGD a 150°C	153
Figura 59– Difratoograma da lama vermelha a 100°C	158
Figura 60– Difratoograma da lama vermelha a 600°C	159
Figura 61– Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TGA) da lama vermelha seca a 100°C.....	160
Figura 62– Imagem da microestrutura da lama vermelha seca a 100°C	160
Figura 63– Imagem da microestrutura da lama vermelha a 600°C	161
Figura 64–Curva de distribuição granulométrica da lama vermelha...	161
Figura 65– Difratoograma da cinza pesada seca a 100°C.....	166
Figura 66– Curva de distribuição granulométrica da cinza pesada seca a 100 °C.....	167
Figura 67– Diâmetro médio de espalhamento ao longo do tempo das pastas com cimento aluminoso, aditivos superplastificante ou hiperplastificantes.....	170
Figura 68-Temperaturas das pastas com 0,025 a 0,15% de ácido cítrico e da pasta referência ao longo do tempo	172
Figura 69-Temperaturas das pastas com 0,025 a 0,4% de ácido tartárico e da pasta referência ao longo do tempo	172
Figura 70-Temperaturas das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD e 0,02 a 0,15% de ácido cítrico	174
Figura 71- Temperaturas das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD e 0,02 a 0,20% de ácido cítrico	175

Figura 72– Diâmetro médio de espalhamento ao longo do tempo das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD e aditivos retardadores.....	176
Figura 73– Tempo para formação do primeiro pico em função do teor de aditivo retardador das pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD	177
Figura 74- Temperaturas das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD, hiperplastificante, retardadores e pasta referência.....	178
Figura 75- Temperaturas das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD, 0,1 a 0,3% de hiperplastificante, 0,05 ou 0,1% de ácido cítrico e pasta referência	180
Figura 76– Diâmetro médio de espalhamento ao longo do tempo das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD, ácido cítrico e hiperplastificante	181
Figura 77 -Difratogramas das pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD aos 28 dias	183
Figura 78- Porcentagens das áreas dos principais picos dos difratogramas das fases C_2AH_8 , C_3AH_6 e etringita nas pastas com cimento aluminoso e gesso FGD.....	184
Figura 79– Picos mais intensos das fases CA (1°) e $CaSO_4.0,5H_2O$ (2°) da pasta com 5% FGD e 95% de CA sobrepostos: 2 gaussianas	185
Figura 80- Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do gesso FGD, da pasta com 100% CA e das pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso aos 28 dias.....	186
Figura 81- Teores das fases C_2AH_8 e etringita da pasta com 100% CA e das pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso.....	190
Figura 82- Imagem da microestrutura da pasta com 90% de cimento aluminoso e 10% de gesso FGD – Etringita e C_3AH_6	191
Figura 83- Imagem da microestrutura da pasta com 85% de cimento aluminoso e 15% de gesso FGD – Etringita e C_3AH_6	191
Figura 84- Imagem da microestrutura da pasta com 85% de cimento aluminoso e 15% de gesso FGD – C_3AH_6	192
Figura 85- Imagem da microestrutura da pasta com 80% de cimento aluminoso e 20% de gesso FGD – Etringita e C_3AH_6	192
Figura 86– a) Imagem da microestrutura da pasta com 80% de cimento aluminoso e 20% de gesso FGD (ampliação 20000 vezes); b) Espectrograma obtido sobre as agulhas de etringita	193
Figura 87- Imagem da microestrutura da pasta com 80% de cimento aluminoso e 20% de gesso FGD – Etringita	194

Figura 88– Imagem da microestrutura da pasta com 80% de cimento aluminoso e 20% de gesso FGD – Gipsita.....	194
Figura 89– Imagem da microestrutura da pasta com 70% de cimento aluminoso e 30% de gesso FGD – Etringita.....	195
Figura 90–a) Imagem da microestrutura da pasta com 65% de cimento aluminoso e 35% de gesso FGD (ampliação 20.000 vezes); b) Espectrograma obtido sobre as agulhas de etringita.....	196
Figura 91-Temperaturas das pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso e da pasta com 100% CA ao longo do tempo.....	197
Figura 92- Temperaturas das pastas com 95% de cimento aluminoso e 5% de gesso FGD ao longo do tempo: PG – pico atribuído a precipitação do dihidrato, PA – pico atribuído a hidratação dos aluminatos de cálcio.	198
Figura 93- Temperaturas das pastas com 10 a 25% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso: PG - pico atribuído a precipitação do dihidrato, PE – pico correspondente a formação da etringita, PA- pico atribuído a hidratação dos aluminatos de cálcio.....	199
Figura 94- Temperaturas das pastas com 30 e 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso: PG - pico atribuído a precipitação do dihidrato, PE – pico correspondente a formação da etringita.....	200
Figura 95- Resistência à compressão média das pastas com 5 a 35% de gesso FGD e da pasta com 100% CA aos 28 dias.....	201
Figura 96– Difractogramas da lama vermelha e das pastas produzidas com 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso e 100% CA.....	203
Figura 97-Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 100% CA aos 28 dias.....	204
Figura 98-Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 95% de cimento aluminoso e 5% de lama vermelha.....	205
Figura 99-Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 90% de cimento aluminoso e 10% de lama vermelha.....	206
Figura 100-Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 85% de cimento aluminoso e 15% de lama vermelha.....	206
Figura 101- Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 80% de cimento aluminoso e 20% de lama vermelha.....	207

Figura 102- Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 75% de cimento aluminoso e 25% de lama vermelha.....	207
Figura 103- Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 70% de cimento aluminoso e 30% de lama vermelha.....	208
Figura 104- Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 65% de cimento aluminoso e 35% de lama vermelha.....	208
Figura 105- Imagem da microestrutura da pasta com 100% de CA – C_3AH_6	209
Figura 106- Imagem da microestrutura da pasta com 95% de cimento aluminoso e 5% de lama vermelha – C_3AH_6	210
Figura 107- a) Imagem da microestrutura da pasta com 10% de lama vermelha e 90% de cimento aluminoso; b) - Espectrograma obtido os cristais da sodalita	210
Figura 108- Imagem da microestrutura da pasta com 85% de cimento aluminoso e 15% de lama vermelha– C_3AH_6	211
Figura 109- Resistência à compressão média das pastas com 5 a 35% de lama vermelha e da pasta com 100% CA.....	212
Figura 110-Temperaturas das pastas com 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso e da pasta referência ao longo do tempo	213
Figura 111-Diâmetro médio de espalhamento das argamassas produzidas com 95CAFGD(10FGD)+5%LV ou 5% de CZP	215
Figura 112-Diâmetro médio de espalhamento das argamassas com 95%CAFGD(10 a 25%FGD) +5%LV ou 5% de CZP e 85%CAFGD(25%FGD)+15%LV	216
Figura 113-Diâmetro médio de espalhamento das argamassas com 95%CAFGD (20 ou 25%FGD)+5%LV e 85%CAFGD(20 ou 25%FGD)+15%LV	218
Figura 114- Diâmetro de espalhamento das argamassas com 80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+15%LV+5CZP e relação a/agl. = 0,45 ou 0,50	219
Figura 115-Diâmetro de espalhamento das argamassas com 80%CAFGD (5 a 20%FGD)+15%LV+5CZP e relação a/agl. = 0,50	221
Figura 116-Difratogramas das argamassas A0 a A4 aos 28 dias	222
Figura 117- Difratogramas das argamassas B0 a B5 aos 28 dias.....	223
Figura 118- Difratogramas das argamassas C0 a C4 aos 28 dias.....	224
Figura 119- Difratogramas das argamassas D1 a D4 aos 28 dias	224
Figura 120- Difratogramas das argamassas E0 a E4 aos 28 dias	227

Figura 121- Difrátogramas das argamassas F0 a F4 aos 28 dias.....	228
Figura 122- Difrátogramas das argamassas G0 a G4 aos 28 dias	229
Figura 123- Difrátogramas das argamassas H0 a H4 aos 28 dias	229
Figura 124- Análises de calorimetria diferencial de exploratória (DSC) e termogravimétrica (TGA) da argamassa A0 aos 28 dias.....	231
Figura 125- Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas A1 a A4 aos 28 dias	232
Figura 126- Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas B0 a B4 aos 28 dias.....	234
Figura 127- Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas C0 a C4 aos 28 dias.....	234
Figura 128- Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas D0 a D4 aos 28 dias	235
Figura 129- Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das argamassas E0 a E4 aos 28 dias	236
Figura 130- Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas F0 a F4 aos 28 dias.....	236
Figura 131- Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas G0 a G4 aos 28 dias	237
Figura 132- Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das argamassas H0 a H1 aos 28 dias	237
Figura 133- Resistência à compressão média das argamassas A, B, C e D aos 28 dias.....	239
Figura 134- Resistência à compressão média das argamassas A, E, F, G e H aos 28 dias	240
Figura 135- Resistência à tração na flexão das argamassas A, B, C e D aos 28 dias.....	242
Figura 136 - Resistência à tração na flexão das argamassas A, E, F, G e H aos 28 dias.....	243
Figura 137- Absorção de água x tempo – Argamassas A0 a A4.....	245
Figura 138- Sorptividade das argamassas A0 a A4.....	246
Figura 139- Absorção de água x tempo – Argamassas A0, B0, C0 e D0	247
Figura 140- Sorptividade das argamassas A0, B0, C0 e D0.....	248
Figura 141- Absorção de água x tempo – Argamassas B1 a B4	249
Figura 142- Absorção de água x tempo – Argamassas C1 a C4	249
Figura 143- Absorção de água x tempo – Argamassas D1 a D4.....	250
Figura 144- Sorptividade das argamassas B1-B4, C1-C4 e D1-D4	251
Figura 145- Absorção de água x tempo – Argamassas E1 a E4.....	252
Figura 146- Sorptividade das argamassas E1 a E4.....	252
Figura 147- Absorção de água x tempo – Argamassas F1 a F4	253

Figura 148- Absorção de água x tempo – Argamassas G1 a G4.....	253
Figura 149- Absorção de água x tempo – Argamassas H1 a H4.....	254
Figura 150- Sorptividade das argamassas F1 a F4, G1-G4 e H1-H4 ...	255
Figura 151- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas A0 a A4 e limites da NBR 10004	256
Figura 152- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos As, Cd e Cr das argamassas A2 a A4 <i>versus</i> teor de gesso FGD	257
Figura 153- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas A0, B0, C0 e D0 e limites da NBR 10004 .	258
Figura 154- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas B1 a B4 e limites da NBR 10004	259
Figura 155- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas C1 a C4 e limites da NBR 10004	259
Figura 156- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas D1 a D4 e limites da NBR 10004	260
Figura 157- Concentrações acumuladas aos 64 dias do arsênio lixiviado das argamassas B, C e D em função da relação CA/FGD.....	261
Figura 158- Concentrações acumuladas aos 64 dias do cádmio lixiviado das argamassas B, C e D em função da relação CA/FGD.....	261
Figura 159- Concentrações acumuladas aos 64 dias do cádmio lixiviado das argamassas B, C e D em função da relação CA/FGD.....	262
Figura 160- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas A0, E0 a E4 e limites da NBR 10004	263
Figura 161- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas F1 a F4 e limites da NBR 10004.....	264
Figura 162 - Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas G1 a G4 e limites da NBR 10004	264
Figura 163 - Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas H1 a H4 e limites da NBR 10004	265
Figura 164- Concentrações acumuladas aos 64 dias do cromo lixiviado das argamassas F, G e H em função da relação CA/FGD.....	266

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da lama vermelha (%) gerada em diferentes países	40
Tabela 2: Composição química do gesso FGD (%) gerado em diferentes países	50
Tabela 3: Concentrações dos elementos lixiviados do gesso FGD de Ponferrada de Andorra, gesso comercial e limite de concentração (mg/kg, base seca)	57
Tabela 4: Composição química e classificação dos cimentos aluminosos	58
Tabela 5: Íons passíveis de realizar substituições iônicas na	64
Tabela 6: Estudos de valorização do gesso FGD	68
Tabela 7: Composições químicas das matérias-primas do cimento	72
Tabela 8: Composição das misturas (% massa)	72
Tabela 9: Composição química (%) do cimento, cinza volante e cinza pesada.....	75
Tabela 10: Proporções das misturas e algumas propriedades das misturas	76
Tabela 11: Composição química, formas de sulfato de cálcio e solubilidade do gesso natural e gesso FGD.....	78
Tabela 12: Composição química do gesso FGD e cimento aluminoso .	82
Tabela 13: Composição dos aglomerantes ternários de cimento aluminoso, cimento PLC e gesso FGD	84
Tabela 14: Composições químicas das matérias-primas utilizadas na produção dos clínqueres	89
Tabela 15: Composições químicas dos clínqueres (% massa) e proporções das fases minerais.....	89
Tabela 16: Composições químicas da lama vermelha seca e calcinada .	93
Tabela 17: Composições químicas (%) das matérias-primas utilizadas na produção dos cimentos	96
Tabela 18: Composições (%) das diferentes misturas calcinadas à 1250 °C.....	96
Tabela 19: Composição química das matérias-primas (% massa)	98
Tabela 20: Proporção das matérias-primas (% massa).....	98
Tabela 21: Composições químicas (%) das matérias-primas utilizadas na produção dos tijolos	100
Tabela 22: Composições químicas (%) da lama vermelha, ganga de carvão, escória e clínquer	101
Tabela 23: Composições químicas (%) da lama vermelha, escória, cinza volante e clínquer	102

Tabela 24: Composições das argamassas para avaliação da influência da adição de ácido cítrico no índice de consistência.....	127
Tabela 25: Composições das argamassas produzidas com relação CA/FGD igual a 3,0; lama vermelha ou cinza pesada e aditivo hiperplastificante.....	128
Tabela 26: Composições das argamassas produzidas com cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha, cinza pesada, relação a/agl. 0,5 e aditivo hiperplastificante.....	129
Tabela 27: Composições das argamassas com 100% CA, CA+FGD e CA+FGD+LV	132
Tabela 28: Composições das argamassas com CA+FGD+CZP e CA+FGD+LV+CZP.....	133
Tabela 29: Composição química do cimento aluminoso-EDX.....	141
Tabela 30: Composição química do cimento aluminoso-ICP-MS.....	142
Tabela 31: Concentrações dos elementos lixiviados da amostra de.....	144
Tabela 32: Concentrações dos elementos solubilizados da amostra de cimento aluminoso.....	145
Tabela 33: Composição química do gesso FGD-EDX.....	146
Tabela 34: Composição química do gesso FGD - ICP-MS	147
Tabela 35: Concentrações dos elementos lixiviados da amostra de gesso FGD	154
Tabela 36: Concentrações dos elementos solubilizados da amostra	155
Tabela 37: Composição química da lama vermelha - EDX.....	156
Tabela 38: Composição química da lama vermelha – ICP-MS	157
Tabela 39: Concentrações dos elementos lixiviados da amostra de lama vermelha.....	162
Tabela 40: Concentrações dos elementos solubilizados da.....	163
Tabela 41: Composição química da cinza pesada - EDX	164
Tabela 42: Composição química da cinza pesada – ICP-MS.....	165
Tabela 43: Concentrações dos elementos lixiviados da amostra de cinza pesada.....	168
Tabela 44:Concentrações dos elementos solubilizados da amostra de cinza pesada	169
Tabela 45: Dosagem das pastas com cimento aluminoso, lama vermelha e gesso FGD.....	170
Tabela 46: Dosagem das pastas com 65% de cimento aluminoso, 35% de gesso FGD e aditivos retardadores.....	171
Tabela 47: Dosagem das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD e aditivos retardadores.....	173
Tabela 48: Dosagem das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD, aditivos retardadores e hiperplastificante	178

Tabela 49: Dosagem das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD, ácido cítrico e hiperplastificante	179
Tabela 50: Dosagem das pastas produzidas com cimento.....	182
Tabela 51: Perda de massa da pasta referência (100%CA) e das pastas com cimento aluminoso e gesso FGD	189
Tabela 52: Teores das fases C_2AH_8 e etringita da pasta de referência (100%CA) e das pastas com cimento aluminoso e gesso FGD.....	189
Tabela 53: Dosagem das pastas produzidas com 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso e da pasta referência	202
Tabela 54: Diâmetro de espalhamento das argamassas com 95%CAFGD (90CA+10FGD)+5%LV e 85%CAFGD(65CA+35FGD)+15%LV ..	214
Tabela 55: Diâmetro de espalhamento das argamassas com 95%CAFGD (90CA+10FGD)+5%CZP e 70%CAFGD(65CA+35FGD)+30%CZP	215
Tabela 56: Intensidade do pico correspondente a etringita do difratograma das argamassas A0 a A4, B0 a B4, C0 a C4 e D0 a D4 e relação CA/FGD	226
Tabela 57: Intensidade do pico correspondente a etringita do difratograma das argamassas E0 a E4 e relação CA/FGD	228
Tabela 58: Intensidade do pico correspondente a etringita do difratograma das argamassas F0 a F4, G0 a G4 e H0 e H4 e relação CA/FGD.....	230

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas
ALUNORTE = Alumina do Norte do Brasil S.A
ASTM = American Standard Test Method
ATD = Análise Térmica Diferencial
CA = Cimento aluminoso
CASAN = Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
C-S-H = Silicato de cálcio hidratado
CZP = Cinza pesada
DRX = Difração de Raios-X
EDX = Energia Dispersiva de Raios-X
EPA= United States Environmental Protection Agency
FGD = Flue Gas Desulfurization
FRX - Fluorescência de Raios-X
LV= Lama vermelha
MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura
NBR = Norma Brasileira de Referência
ValoRes = Laboratório Valorização e Reciclagem de Resíduos Industriais na Construção Civil da Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina
S/S= Solidification/stabilization
T= Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
UR = Umidade relativa (%)
WBCSD = Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
1.1 JUSTIFICATIVA DO ESTUDO	32
1.2 OBJETIVOS	33
1.2.1 Objetivo geral	33
1.2.2 Objetivos específicos	34
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1 LAMA VERMELHA	35
2.1.1 Características físicas	37
2.1.2 Características físico-químicas	38
2.1.3 Comportamento térmico da lama vermelha	41
2.1.4 Identificação mineralógica da lama vermelha	42
2.1.5 Avaliação ambiental	46
2.2 GESSO	48
2.2.1 Características físicas	48
2.2.2 Características físico-químicas	49
2.2.3 Comportamento térmico do gesso FGD	51
2.2.4 Identificação mineralógica do gesso FGD	54
2.2.5 Avaliação ambiental	56
2.3 CIMENTO ALUMINOSO	57
2.3.1 Hidratação	59
2.4 POTENCIAL DA ETRINGITA NA ESTABILIZAÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS	61
2.5 USO DO GESSO FGD EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO	67
2.5.1 Aplicação do gesso FGD em matriz cimentícia	69
2.6 APLICAÇÃO DA LAMA VERMELHA E GESSO EM MATRIZ CIMENTÍCIA	88
3 MATERIAIS E MÉTODOS	104
3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL	104
3.2 MATERIAIS	105
3.2.1 Cimento	105
3.2.2 Areia	105
3.2.3 Lama vermelha	105
3.2.4 Gesso FGD	106
3.2.5 Cinza pesada	107
3.2.6 Aditivos	107
3.2.7 Água	107
3.3 MÉTODOS	108
3.3.1 Caracterização das matérias-primas	108

3.3.1.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.....	109
3.3.1.2 Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado.....	110
3.3.1.3 Difração de raios-X.....	110
3.3.1.4 Análise de calorimetria diferencial exploratória e análise termogravimétrica.....	111
3.3.1.5 Massa específica absoluta.....	111
3.3.1.6 Granulometria à laser.....	112
3.3.1.7 Definição da superfície específica pelo procedimento de BET.....	112
3.3.1.8 Microestrutura eletrônica de varredura.....	112
3.3.1.9 Lixiviação.....	112
3.3.1.10 Solubilização.....	114
3.3.2 Estudo de dosagem dos aglomerantes em pastas.....	115
3.3.2.1 Introdução.....	115
3.3.2.2 Definição do teor de gesso FGD para formação de etringita.....	117
3.3.2.3 Relações água/aglomerante e aditivos plastificantes.....	118
3.3.2.4 Compatibilidade dos aglomerantes com aditivos retardadores.....	119
3.3.2.5 Compatibilidade dos aglomerantes com aditivo hiperplastificante e retardadores.....	119
3.3.2.6 Dosagem das matérias-primas.....	120
3.3.2.7 Ensaio de miniabatimento de tronco de cone.....	120
3.3.2.8 Avaliação da temperatura de hidratação.....	121
3.3.2.9 Investigação dos compostos hidratados.....	123
3.3.2.10 Proporções das fases mineralógicas.....	123
3.3.3 Estudo de dosagem dos aglomerantes em argamassas	126
3.3.4 Produção de argamassas com aglomerantes ecoeficientes ...	131
3.3.4.1 Investigação dos compostos hidratados.....	134
3.3.4.2 Propriedades mecânicas.....	135
3.3.4.3 Absorção de água por capilaridade.....	137
3.3.4.4 Avaliação do encapsulamento dos metais pesados – Lixiviação.....	138
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	140
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO ALUMINOSO	140
4.1.1 Análise química	140
4.1.2 Análise mineralógica	143
4.1.3 Massa específica e superfície específica.....	144
4.1.4 Avaliação ambiental	144

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO GESSO FGD	145
4.2.1 Análise química	145
4.2.2 Análises mineralógica e microestrutural.....	148
4.2.3 Massa específica, superfície específica, distribuição granulométrica e pureza.....	152
4.2.4 Avaliação ambiental	153
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA.....	155
4.3.1 Análise química	155
4.3.2 Análise mineralógica	158
4.3.3 Massa específica, superfície específica e distribuição granulométrica	161
4.3.4 Avaliação ambiental	162
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA PESADA.....	163
4.4.1 Análise química	163
4.4.2 Análise mineralógica	165
4.4.3 Massa específica, superfície específica e distribuição granulométrica	166
4.4.4 Avaliação ambiental	167
4.5 ESTUDOS DE DOSAGEM DOS AGLOMERANTES EM PASTAS.....	169
4.5.1 Relação água/aglomerante e aditivos plastificantes	169
4.5.2 Aditivos retardadores	171
4.5.3 Aditivo hiperplastificante e retardadores	177
4.5.4 Pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD	181
4.5.4.1 Difração de raios-X em pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD.....	182
4.5.4.2 Análises de calorimetria diferencial exploratória e termogravimétrica das pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD.....	185
4.5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	190
4.5.4.4 Avaliação da temperatura de hidratação das pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD.....	196
4.5.4.5 Resistência à compressão das pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD.....	201
4.5.5 Pastas com cimento aluminoso e lama vermelha.....	202
4.5.5.1 Investigação dos compostos hidratados.....	202
4.5.5.2 Difração de raios-X em pastas produzidas com cimento aluminoso e lama vermelha.....	203
4.5.5.3 Análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das pastas produzidas com cimento aluminoso e lama vermelha	204
4.5.5.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	209

4.5.5.5 Resistência à compressão das pastas produzidas com cimento aluminoso e lama vermelha.....	211
4.5.5.6 Avaliação da temperatura de hidratação das pastas produzidas com cimento aluminoso e lama vermelha.....	212
4.6 ESTUDO DE DOSAGEM DOS AGLOMERANTES EM ARGAMASSAS	214
4.6.1 Avaliação do teor de saturação do aditivo em argamassas com cimento aluminoso, lama vermelha ou cinza pesada e até 35% de gesso FGD	214
4.6.2 Avaliação do teor de saturação do aditivo em argamassas com cimento aluminoso, lama vermelha ou cinza pesada e 25% de gesso FGD	216
4.6.3 Avaliação do teor de saturação do aditivo em argamassas com cimento aluminoso, lama vermelha e 20% de gesso FGD	217
4.6.4 Avaliação do teor de saturação do aditivo em argamassas com cimento aluminoso, gesso FGD, LV e CZP e determinação da relação água/aglomerante.....	219
4.6.5 Definição do teor de aditivo hiperplastificante	220
4.7 PRODUÇÃO DE ARGAMASSAS COM AGLOMERANTES E COEFICIENTES	221
4.7.1 Difração de raios-X em argamassas produzidas com aglomerantes ecoeficientes	221
4.7.2 Análises de calorimetria diferencial exploratória e termogravimétrica das argamassas produzidas com aglomerantes ecoeficientes	231
4.7.3 Resistência à compressão e à tração na flexão das argamassas confeccionadas com aglomerantes ecoeficientes.....	238
4.7.4 Absorção de água por capilaridade em argamassas	244
4.7.5 Avaliação do encapsulamento dos metais pesados - Lixiviação	255
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	267
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	270
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	271
APÊNDICE 1 - ADITIVOS RETARDADORES E HIPERPLASTIFICANTES – PASTAS.....	284
APÊNDICE 2 -TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) DAS PASTAS COM CIMENTO ALUMINOSO E GESSO FGD.....	286
APÊNDICE 3 - ESTUDO DE DOSAGEM DOS AGLOMERANTES EM ARGAMASSAS	290
APÊNDICE 4- RETAS: SORPTIVIDADES DAS ARGAMASSAS	299

1 INTRODUÇÃO

A crescente geração de energia, consequência do desenvolvimento industrial e aumento populacional, tem acarretado um aumento considerável na produção de resíduos sólidos nas usinas termoeletricas de carvão.

Entre os resíduos gerados nas usinas termoeletricas de carvão, destacam-se o gesso FGD e a cinza pesada pela grande quantidade gerada e os elevados custos com a sua disposição e gerenciamento ambiental.

O gesso FGD é um resíduo gerado durante o processo de dessulfurização dos gases de combustão. Neste processo, a reação entre o dióxido de enxofre (SO_2) dos gases de combustão, carbonato de cálcio do calcário e oxigênio formam o gesso FGD ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como subproduto. O gesso FGD é composto principalmente de óxido de cálcio e trióxido de enxofre (KOST et al., 2005; TESÁREK et al., 2007).

A cinza pesada, subproduto da queima de carvão mineral, é formada a partir da aglomeração dos grãos semifundidos no interior da câmara de combustão de carvão. Esses grãos, são muito pesados para permanecerem em suspensão com os gases das chaminés e, então, depositam-se no fundo dos fornos, onde são coletados continuamente e transportados para estocagem em bacias de sedimentação (LEANDRO, 2005).

As cinzas tradicionais obtidas da combustão do carvão são chamadas de sílicoaluminosas e, são compostas principalmente de sílica, alumina e óxido de ferro. Entretanto, quando se adiciona calcário ou cal em um sistema de combustão, obtêm-se cinzas sulfatadas, ricas em cálcio e enxofre. As cinzas sulfatadas obtidas da queima de carvão e calcita (ou calcário calcítico) em um sistema fluidizado são denominadas sulfocalcíticas (SANTANA, 2002).

A usina termoeletrica de carvão é apenas uma das muitas fontes geradoras de resíduos sólidos. As indústrias, como por exemplo, as de fabricação de alumina também geram resíduos sólidos.

Na indústria de alumina, a lama vermelha é o resíduo gerado que causa maiores impactos ambientais. Esse resíduo, é oriundo do refino do bauxito durante o processo Bayer para a produção da alumina e posterior produção do alumínio.

O resíduo lama vermelha é depositado em extensas áreas, na maioria das vezes nos canteiros das próprias fábricas, podendo causar contaminação dos solos e dos aquíferos (SILVA FILHO et al., 2007).

A lama vermelha proveniente do processo Bayer é composta principalmente de alumina, óxido de ferro e sílica. Além disso, a lama vermelha é classificada como resíduo perigoso (classe I), pois apresenta concentrações de cromo e selênio superiores aos valores limites definidos pelo anexo F da NBR 10004 (MANFROI et al., 2010).

As disposições inadequadas dos resíduos cinza pesada, gesso FGD e lama vermelha, são prejudiciais ao meio ambiente e, geram perdas econômicas para as usinas termoelétricas de carvão e indústrias de alumina. O reaproveitamento dos resíduos sólidos de ambas as fontes, representam uma alternativa capaz de reduzir esses prejuízos.

Também, existem pesquisas com enfoque na valorização do gesso FGD como retardador de pega ou substituto parcial do cimento aluminoso (TZOUVALAS et al., 2004; GUAN et al., 2009; LOU et al., 2010). No entanto, o uso do gesso FGD como retardador de pega em cimento Portland é insuficiente, considerando a enorme quantidade de sua produção, visto que, apenas aproximadamente 3 a 5% de gesso FGD é adequado para ser misturado na produção do cimento Portland comum (GUO, SHI; 2008, TZOUVALAS et al., 2004).

Uma das formas eficazes de aumentar o uso do gesso FGD, é utilizar o mesmo como substituto parcial do cimento aluminoso para produção de aglomerantes ecoeficientes, pois sulfato de cálcio, principal composto do gesso natural, também é o principal composto do gesso FGD. Quando o sulfato de cálcio reage com os aluminatos de cálcio do cimento aluminoso e água, a etringita é formada.

Guan et al. (2009), produziram pastas com 60% de FGD em substituição ao cimento aluminoso e, por meio de análises de difração de raios-X em pastas, identificaram a presença dos compostos, etringita, aluminato monocálcio, calcita e gelenita. Lou et al. (2010), também constataram a presença de etringita, aluminato monocálcio, calcita e gelenita, em pastas produzidas com cimento aluminoso, cimento comum e até 40% de gesso FGD.

Pesquisas também têm sido desenvolvidas para a valorização da lama vermelha, gesso FGD e cinza pesada sulfocálcica para produção de compósitos cimentícios (SINGH et al., 1996; DUVALLET et al., 2009; WANG et al., 2013).

Duvallet et al. (2009), produziram cimento sulfoaluminoso com aluminoferrita à base de cinza volante, cal hidratada, bauxita, lama vermelha, gesso FGD e cinza pesada sulfocálcica. Os mesmos autores

avaliaram a resistência à compressão de argamassas produzidas com o novo cimento e, verificaram que as argamassas produzidas com 40,44% de cal hidratada, 27,78% de bauxita, 16,89% de cinza pesada sulfocálcica, 14,89% de lama vermelha e 30% de gesso FGD apresentaram elevada resistência à compressão. Por meio das análises de difração de raios-X, análise térmica diferencial e microscopia eletrônica de varredura em pastas, identificaram a presença dos compostos, gibbsita, etringita e fase AFm. Ainda, os mesmos pesquisadores destacam que a presença da etringita e fase AFm são responsáveis pelos bons resultados da resistência à compressão das argamassas.

A cinza pesada, também pode ser utilizada para solidificação/estabilização (S/E) de resíduos ricos em metais pesados. Pesquisas realizadas por Cheriaf et al. (2000) e Luz et al. (2006) mostraram que a cinza pesada empregada juntamente com cimento Portland ou cimento sulfoaluminoso é capaz de encapsular metais pesados do lodo têxtil e do lodo galvânico.

Luz et al. (2006), verificaram ainda que a cinza pesada e a etringita são capazes de encapsular parcialmente o cromo presente no lodo galvânico. Os mesmos pesquisadores, por meio de análise microscópica em pastas, detectaram a presença de cromo nas partículas da cinza pesada e nas agulhas de etringita.

O potencial da etringita no encapsulamento dos metais pesados presentes em resíduos sólidos, também foi investigado por Albino et al. (1996), Berardi et al. (1997) e Peysson et al. (2005).

Através dos estudos mencionados anteriormente, percebe-se um avanço na valorização dos resíduos lama vermelha e gesso FGD para produção de novos aglomerantes. Entretanto, não existem pesquisas que utilizam o gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso para produção de aglomerante ecoeficiente cujo principal produto de hidratação seja etringita, e, ainda, com capacidade de encapsular metais pesados provenientes do gesso FGD e da lama vermelha. Ainda, aglomerantes produzidos com cinza pesada em substituição ao cimento aluminoso e gesso FGD com o objetivo de encapsular metais pesados.

O termo ecoeficiência foi criado pelo Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável (WBCSD) em 1992. Segundo a definição do WBCSD, a ecoeficiência é alcançada mediante a entrega de bens com preços competitivos e serviços que satisfaçam as necessidades humanas e tragam qualidade de vida, enquanto progressivamente reduzem os impactos ecológicos e, a intensidade do uso de recursos ao longo do ciclo de vida para um nível pelo menos em conformidade com capacidade de carga estimada pelo planeta Terra. Em

suma, o interesse é ter maiores lucros com menor impacto ambiental (WBCSD, 2011).

A produção de aglomerantes com gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada em substituição ao cimento aluminoso geram menores impactos ambientais quando comparada com a produção dos cimentos aluminosos. Entre os benefícios da confecção destes aglomerantes estão: a menor extração de bauxita e calcário, redução da energia para calcinação dos cimentos aluminosos, consequentemente menor emissão de dióxido de carbono (CO_2), aproveitamento dos resíduos gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada reduzindo os impactos ambientais e redução do custos. Também, o encapsulamento dos metais pesados de resíduos por meio do uso da cinza pesada e da formação da etringita contribuem para ecoeficiência destes aglomerantes.

Diante deste contexto, na presente pesquisa foram desenvolvidos aglomerantes ecoeficientes com a avaliação da ecoeficiência do ponto de vista do encapsulamento dos metais pesados. Para isso foram produzidas argamassas com os aglomerantes ecoeficientes, as quais foram submetidas à avaliação da retenção dos metais pesados e das suas propriedades físicas, químicas e mecânicas com o intuito de produzir materiais ecoeficientes com qualidade adequada para seu uso na construção civil e, ainda que não liberem metais pesados no meio ambiente.

1.1 JUSTIFICATIVA DO ESTUDO

A lama vermelha, resíduo oriundo do refino do bauxito para produção de alumina, é gerada em grandes quantidades em vários países do mundo. A quantidade de lama vermelha produzida varia muito em relação ao tipo de bauxito utilizado no processo, podendo variar de 0,3 a 2,5 toneladas para bauxitos de alta e baixa qualidade, para produção de aproximadamente 1 tonelada de alumina e 0,5 toneladas de alumínio (IAI, 2009; EAA, 2009).

Em 2010, o Brasil produziu 1298,20 mil toneladas de alumínio (ABAL, 2011). Assim, estimando-se, o Brasil gerou na condição mais favorável, aproximadamente 778,92 mil toneladas de lama vermelha e, considerando a condição mais desfavorável 6491,00 mil toneladas. A estimativa realizada apresenta um caráter meramente ilustrativo, entretanto, demonstra o tamanho do problema ambiental que a lama vermelha representa para o Brasil.

No Brasil, as usinas termoeletricas de carvão produzem aproximadamente 3 milhões de toneladas de cinzas por ano, as quais, são

compostas por 65 a 85% de cinza volante e 15 a 35% de cinza pesada (LEVANDOWSKI, KALKREUTH, 2009). Além disso, cada usina termoeleétrica de carvão pode produzir até 20 toneladas de gesso FGD (TESÁREK, et al., 2007).

Dentre as alternativas de aproveitamento dos resíduos lama vermelha, gesso FGD e cinza pesada nos materiais de construção civil destaca-se a valorização destes resíduos para produção de materiais cimentícios, devido ao fato da lama vermelha e cinza pesada apresentar em sua composição quantidades de sílica e alumina e, o gesso FGD apresentar composição química semelhante ao gesso natural.

Estudos sobre a valorização da lama vermelha, gesso FGD e cinza pesada para produção de novos aglomerantes tem sido desenvolvidos por alguns pesquisadores. Entretanto, não existem pesquisas que avaliem o potencial da substituição do cimento aluminoso por gesso FGD para formação da etringita e, ainda, estudos que avaliem a capacidade da etringita e da cinza pesada na retenção dos metais pesados da lama vermelha e gesso. Além disso, algumas pesquisas se restringem a uma pequena quantidade de ensaios físicos e químicos, não se avaliando principalmente a proporção dos compostos formados em pastas e, a sua relação com a resistência à compressão, calor de hidratação e retenção de metais pesados.

Ainda, não existem pesquisas que avaliam a ecoeficiência dos aglomerantes produzidos com cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada baseado na retenção dos metais pesados.

A valorização dos resíduos lama vermelha, gesso FGD e cinza pesada para produção de aglomerantes ecoeficientes reduzirá a extração das matérias-primas do cimento aluminoso, a quantidade de resíduos dispostos no meio ambiente, a redução da emissão de CO₂ e, os custos dos aglomerantes.

Além disso, espera-se que a utilização da cinza pesada, bem como a formação da etringita, proveniente das reações químicas dos compostos do cimento aluminoso e gesso FGD, representem alternativas capazes de encapsular os metais pesados da lama vermelha e do gesso FGD.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver aglomerantes ecoeficientes à base de gesso FGD e cimento aluminoso para o encapsulamento dos metais pesados da lama vermelha e gesso FGD.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada com a intenção da valorização destes resíduos na produção de aglomerantes ecoeficientes;
- Identificar quais aditivos retardadores e hiperplastificante são compatíveis com os aglomerantes ecoeficientes;
- Produzir o composto hidratado etringita por meio da substituição parcial do cimento aluminoso por gesso FGD;
- Investigar as fases mineralógicas formadas em pastas e argamassas produzidas com aglomerantes ecoeficientes;
- Identificar a proporção das fases mineralógicas formadas em pastas e, avaliar a sua relação com a resistência à compressão;
- Avaliar a resistência à compressão e tração na flexão e, absorção de água por capilaridade nas argamassas produzidas com aglomerantes ecoeficientes;
- Investigar o encapsulamento dos metais pesados na estrutura da etringita e cinza pesada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LAMA VERMELHA

A lama vermelha é um resíduo industrial proveniente da produção de alumina. Aproximadamente 90 milhões de toneladas de lama vermelha são produzidas anualmente no mundo. Os custos para disposição da lama vermelha podem chegar à 5% do custo total da produção de alumina (KUMAR et al., 2006; ZHANG, 2011).

A alumina é produzida a partir do minério bauxito (Figura 1). Em todo o mundo são necessárias, em média, de 4 a 5 toneladas de bauxito para produzir duas toneladas de alumina, a partir das quais uma tonelada de alumínio pode ser produzida. Em 2013, o Brasil produziu 1 milhão e 300 mil toneladas de alumínio (ABAL, 2014).

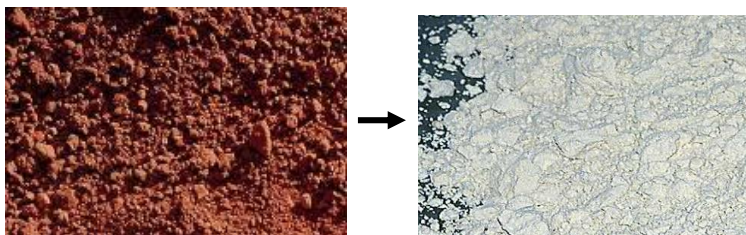


Figura 1– Bauxito e alumina

Fonte: CBA (2010)

A qualidade do bauxito, que envolve o grau de impurezas presentes, depende do local e da forma em que ocorreu o processo de bauxitização. Os bauxitos costumam ser classificados pelo tipo de hidróxido de alumínio presente, em bauxitos gibbsíticos, diásporos ou boemitas, sendo a classificação realizada por difração de raios-X e análise térmica diferencial (AQUINO, 2007; EAA, 2009).

O bauxito brasileiro é basicamente do tipo gibbsítico. Os bauxitos na Europa são predominantemente diásporos, os minérios do resto do mundo são compostos principalmente de gibbsita e uma pequena quantidade de boemita e/ou diáspora. Os bauxitos do leste europeu e chinês geralmente contém boemita e diáspora, enquanto, bauxitos do Suriname, Índia e Estados Unidos são predominantemente compostos de gibbsita (AQUINO, 2007; KIRKE, 1982 apud HIND et al., 1999).

O processo Bayer é o principal processo industrial utilizado para produção de alumina, entretanto, na China o processo de calcinação da bauxita ou o processo Bayer combinado com o processo de calcinação da bauxita são os processos mais utilizados para produção de alumina. A lama vermelha proveniente do processo Bayer contém maiores quantidades de Fe_2O_3 e Al_2O_3 , porém, a lama vermelha proveniente do processo de calcinação da bauxita contém maiores quantidades de CaO e SiO_2 (LIU et al, 2007; ZHANG et al., 2011).

No processo de calcinação da bauxita, a mesma é frequentemente misturada com calcário e carbonato de sódio e calcinada em altas temperaturas para formar o aluminato de sódio solúvel com a adição de soluções alcalinas diluídas ou água (LIU et al, 2007).

No Brasil, a alumina é produzida por meio do processo Bayer, desenvolvido e patenteado por Karl Josef Bayer a 110 anos atrás. Este processo tornou-se a chave fundamental do sistema da produção da indústria do alumínio no mundo e continua a ser o mais econômico dos meios de obtenção de alumina (HIND et al., 1999; SILVA FILHO et al., 2007; IAI, 2009).

O processo Bayer, se baseia no princípio de que os hidratos de alumínio são muito solúveis em soda cáustica, não ocorrendo o mesmo com os outros óxidos constituintes da rocha, que não são aproveitáveis (VILLAR, 2002). Segundo Hind et al. (1999), as principais etapas do processo Bayer envolvem: (1) digestão, (2) clarificação, (3) precipitação e (4) calcinação, como representado na Figura 2.

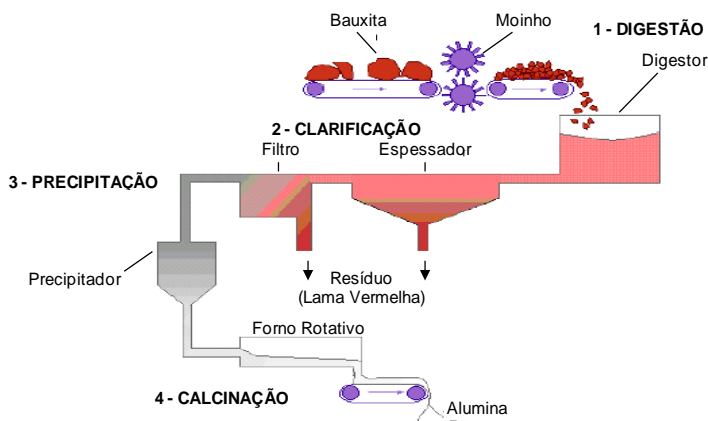


Figura 2– Processo Bayer
Fonte: SILVA FILHO et al. (2007)

A lama vermelha, proveniente do processo de produção de alumina é um resíduo gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer, sendo normalmente disposta em lagoas projetadas especialmente para este fim (SILVA FILHO et al., 2007).

O resíduo sólido lama vermelha contém as impurezas que não são dissolvidas de forma significativa, além da alumina que não é extraída na etapa da digestão. As principais impurezas são os óxidos de ferro, sílica e titânio, enquanto que outros elementos, como zinco, fósforo, níquel e vanádio são encontrados em vestígios (VILLAR, 2002; CBA, 2010).

2.1.1 Características físicas

O teor de umidade da lama vermelha varia de 15 à 40%. Também, a lama vermelha contém partículas extremamente finas (LI, 2001).

De acordo com Villar (2002), a granulometria da lama vermelha é uma característica que está estritamente relacionada a mineralogia da rocha de origem, ao processo de extração, processamento e deposição (adição de floclulantes). Assim, como estas características variam de região para região e, mesmo de indústria para indústria, é praticamente impossível determinar uma curva granulométrica padrão para este tipo de material, podendo no máximo ser definida uma faixa de variação da mesma. O mesmo autor destaca que para aqueles rejeitos cuja forma de disposição inicial é na forma de lama, necessariamente eles têm de ter uma granulometria mais fina.

Através da distribuição granulométrica à laser de uma lama vermelha da Grécia, é possível observar que a mesma é extremamente fina, apresentando 100% das partículas com diâmetro inferior à 30,00 μm e 50% com diâmetro inferior à 2,4 μm (Figura 3).

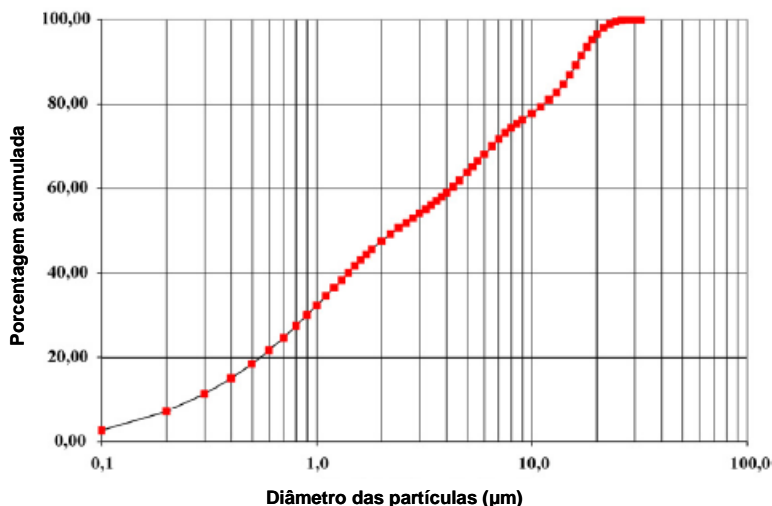


Figura 3– Distribuição granulométrica da lama vermelha da Grécia determinada por granulometria à laser

Fonte: LEONARDOU et al. (2008)

As características como massa específica e área específica também variam de acordo com a origem da lama vermelha. Chandra (1997) comenta que a lama vermelha no estado seco pode apresentar massa específica de 2,5 à 2,7 g/cm³. Já, Han et al. (2002) determinaram uma massa específica de 3,04 g/cm³ para a lama vermelha da Coreia.

Huang et al. (2008) verificaram a área específica (BET) da lama vermelha australiana e encontraram valores de 22,71 m²/g. Já, Han et al. (2002) obtiveram uma área específica (BET) de 23,53 m²/g.

2.1.2 Características físico-químicas

Devido ao tratamento com soda cáustica, a lama vermelha apresenta um pH alcalino podendo chegar a valores superiores à 12,00 (LI, 2001).

Também, como o bauxito não é uma espécie mineralógica definida, a sua composição mineralógica, bem como de seus resíduos, tanto de lavagem como de processamento (lama vermelha), podem variar de acordo com a jazida de origem (VILLAR, 2002). Existe uma grande variação na composição da lama vermelha, mesmo para as geradas em um mesmo país, conforme apresentada na Tabela 1 (SILVA FILHO et al.,

2007). Os três principais compostos da lama vermelha do Brasil são Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 .

Tabela 1: Composição química da lama vermelha (%) gerada em diferentes países

Referência	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	PF*	País
Wang et al. (2005)	60,00	15,00	5,00	16,00	5,00	-	-	-	-	Austrália
Díaz et al., (2004)	37,00	12,00	-	5,00	20,00	-	6,00	-	-	Espanha
Haláz et al., (2004)	33-48	16-18	9-15	8-12	4-6	0,3-1	0,5-3,5	-	-	Hungria
Peng et al., (2005)	14,17	28,72	5,81	2,70	4,09	-	-	-	-	China
Park et al., (2002)	16,60	23,70	22,90	11,60	6,70	-	6,70	-	11,80	Coreia
Altundogan et al., (2002)	36,94	20,39	15,74	10,10	4,98	-	2,23	-	8,19	Turquia
Gordon et al., (1996)	48,50	16,40	3,90	1,70	6,70	-	6,20	-	13,10	Jamaica
Singh et al., (1996)	33,10	18,20	8,80	5,80	19,60	-	2,70	-	-	India
Kuomanova et al., (1997)	48,40	26,60	5,50	-	2,80	0,90	1,20	-	14,60	Guiné
Piga et al., (1995)	31,60	25,30	13,20	7,70	12,10	-	7,70	-	-	Itália
Shimano e Koga, (1979)	45,50	20,60	4,00	3,20	8,40	-	4,0	-	-	Japão
Tsakirids e Leonardou, (2004)	40,80	19,95	6,8	-	5,8	-	12,6	-	-	Grécia
Pera et al., (1997)	26,62	15,00	4,98	1,02	15,76	0,95	22,21	0,02	12,10	França
Ambroise e Pera, (2000)	37,20	15,60	7,20	6,20	9,50	0,30	13,90	<0,10	12,00	França
Freitas (2003)	46,60	14,36	16,57	2,43	4,34	0,08	2,62	-	-	Brasil
Hildebrando et al., (2006)	40,20	19,10	19,90	9,01	3,07	0,04	1,23	0,12	9,12	Norte Brasil
Ribeiro e Morelli (2008)	39,45	29,98	1,91	17,13	2,26	-	6,88	0,28	-	Brasil
Montini et al., (2009)	27,06	21,05	19,45	5,70	-	0,20	2,86	1,72	-	Sudeste Brasil

* PF= Perda ao fogo

Fonte: Adaptado de SILVA FILHO et al. (2007)

2.1.3 Comportamento térmico da lama vermelha

Os termogramas da análise térmica diferencial da lama vermelha da região norte do Brasil (Figura 4) indicam: uma variação endotérmica na região de 100 °C a 280 °C, que segundo Hildebrando et al. (2006) pode ser atribuída, até 150 °C, a perda de água de umidade, enquanto que, a região da banda endotérmica entre 150 °C e 280 °C pode ser atribuída a perda de água zeolítica e a desidroxilação dos compostos de ferro presente na lama vermelha. O pico endotérmico a 310 °C corresponde à temperatura de decomposição do hidróxido de alumínio gibbsita.

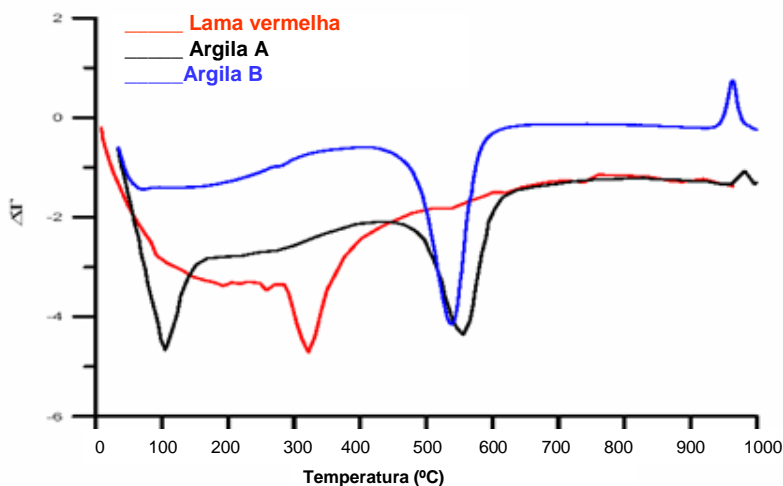


Figura 4– Termograma de lama vermelha da região norte do Brasil

Fonte: HILDEBRANDO et al. (2006)

Leonardou et al. (2008) para caracterização da lama vermelha da Grécia utilizaram análise térmica diferencial (DTA) e em conjunto a análise termogravimétrica (TG), conforme apresentado na Figura 5.

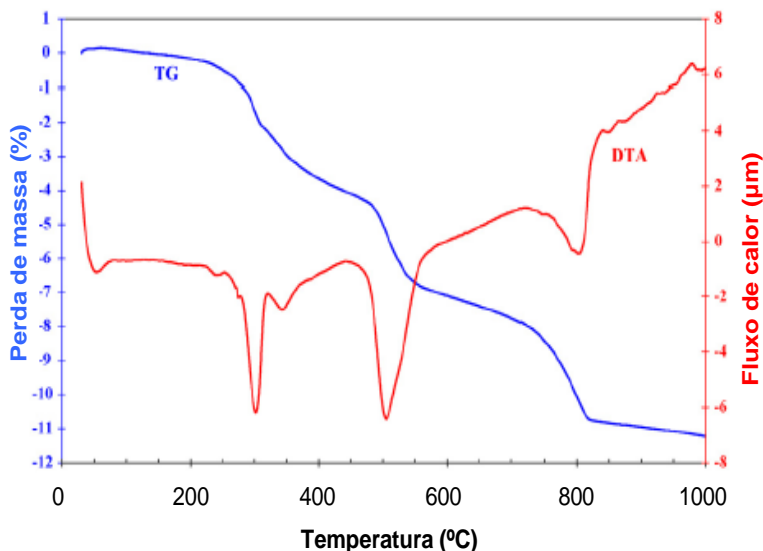


Figura 5– Curva de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da lama vermelha da Grécia

Fonte: LEONARDOU et al. (2008)

O termograma mostra quatro fases de perda de massa. A primeira ocorreu no intervalo de 30-145 °C (perda de massa foi de cerca de 1% da massa total), correspondente à evaporação de água adsorvida fisicamente. A segunda e a terceira ocorreram na faixa de 145-440 °C (perda de massa: 4%) e na faixa de 440-600 °C (perda de massa: 3,15%), respectivamente, que foram atribuídos à perda de água quimicamente adsorvida (principalmente devido à decomposição da gibbsita e diáspora). Na faixa de 600-800°C (perda de massa foi aproximadamente 3,69% da massa total), o que corresponde a liberação de CO₂ durante a calcinação da calcita. Os picos endotérmicos da DTA entre 270 e 320°C estão associados a desidratação da gibbsita. O segundo pico endotérmico em 510°C é atribuído a decomposição de diáspora e, o pico endotérmico a cerca de 805°C é resultado da decomposição da calcita (LEONARDOU et al., 2008).

2.1.4 Identificação mineralógica da lama vermelha

Hildebrando et al. (2006) classificaram os minerais presentes na lama vermelha da região norte do Brasil em duas categorias. Primeiro aqueles provenientes do próprio bauxito, tais como: a gibbsita, devido o

bauxito ser de origem gibbsítico; observando-se ainda a presença de hematita, goetita, anatásio, quartzo, e uma leve presença do argilomineral caulinita (Figura 6). Em uma segunda categoria, a presença de fases minerais formadas durante o processo Bayer, sendo estas zeólitas de sódio, tais como a sodalita e a cancrenita.

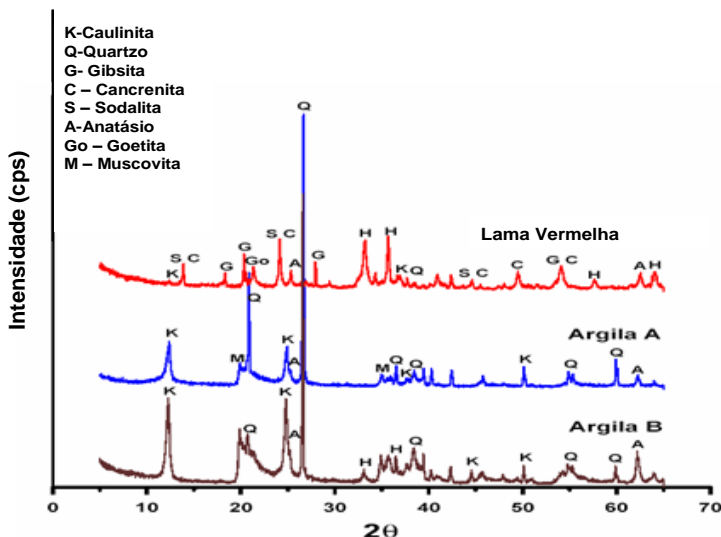


Figura 6– Difratoograma da lama vermelha da região norte do Brasil

Fonte: HILDEBRANDO et al. (2006)

Tsakirids e Leonardou (2004), mediante a análise de difratogramas, verificaram picos predominantes de hematita estes seguidos de calcita e diáspora. Destaca-se a presença de diáspora, este presente devido a diferente origem do bauxito. Também, outros compostos, tais como, goetita e bayerita estão presentes na lama vermelha, como apresentado na Figura 7.

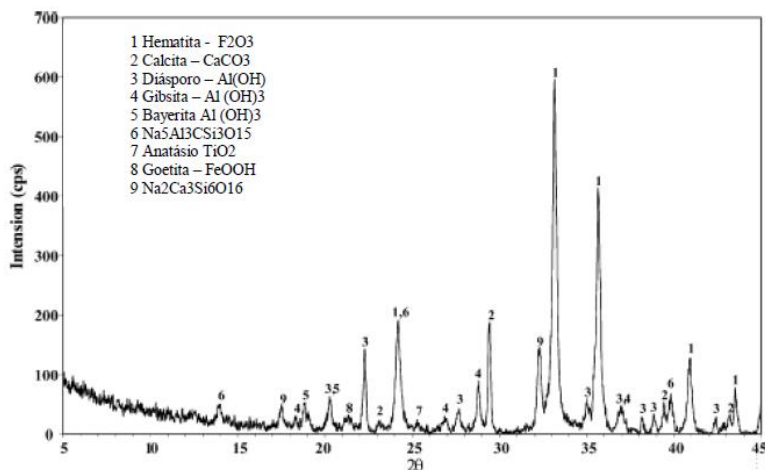


Figura 7– Difratoograma lama vermelha de Atenas

Fonte: TSAKIRIDIS, LEONARDOU (2004)

Pera et al. (1997) baseados no princípio de que boemita e gibbsita presentes na lama vermelha francesa desenvolvem atividades pozolânicas quando calcinadas, realizaram um estudo comparativo por meio de difração de raios-X na lama vermelha seca e calcinada nas temperaturas de 600, 650, 700, 750 e 800°C. O difratograma da lama vermelha seca a 50°C é apresentado na Figura 8. Os autores observaram que a lama vermelha seca apresenta picos predominantes de hidrogranada seguidos de picos de hematita e boemita.

Diferente das análises por difração observadas em outros estudos percebe-se nesta lama vermelha a presença de hidrogranada, rutilo e perovskita. Os autores explicam que a presença de hidrogranada e perovskita é devido a reações químicas que ocorrem entre carbonato de cálcio e o bauxito durante o processo Bayer. Já, o rutilo está presente devido a origem do bauxito.

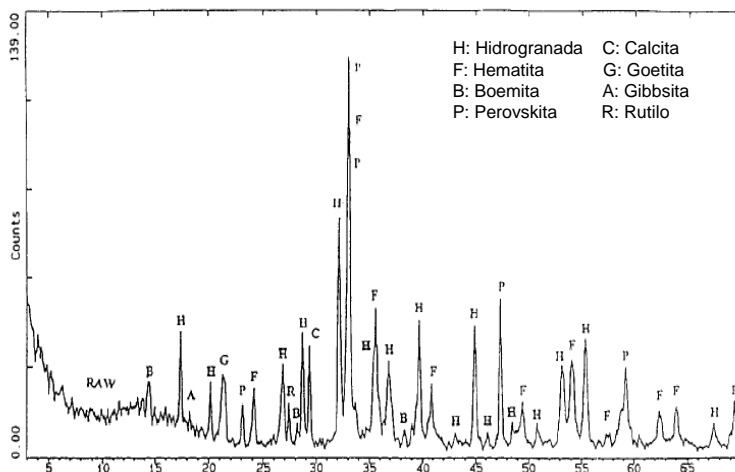


Figura 8– Difratoograma lama vermelha francesa (1997)

Fonte: PERA et al. (1997)

As fases mineralógicas presentes na lama vermelha calcinada em diferentes temperaturas determinadas por difração de raios-X no estudo de Pera et al. (1997) são apresentadas na Figura 9. Os picos correspondentes a boemita, gibbsita e goetita desaparecem na faixa de temperatura de 600°C. A intensidade do pico de hidrogranada também diminui. Calcita é retida até a temperatura de aproximadamente 750°C. Cal aparece aos 800°C. Um “halo” indicativo de fases nanocristalinas é notável aos 600 e 650°C, este está presente entre $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 20^\circ$.

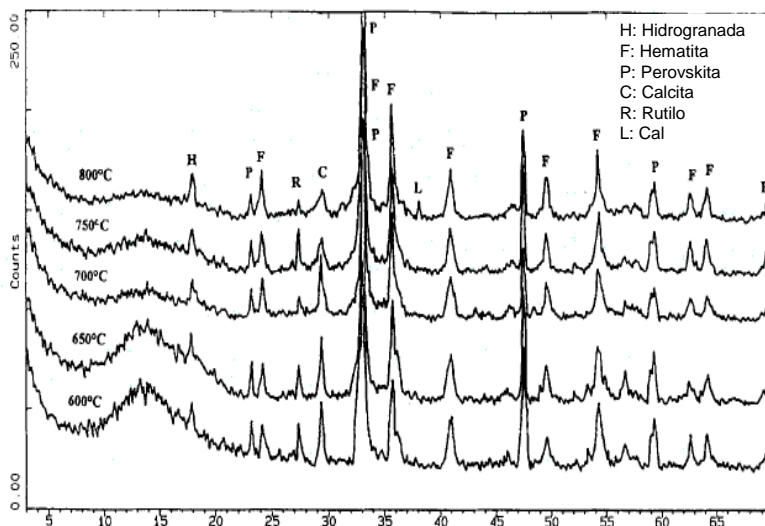


Figura 9– Análise por difração de raios-X da lama vermelha calcinada à 600,650, 700, 750 e 800°C

Fonte: PERA et al. (1997)

Através da análise da caracterização da lama vermelha de diferentes estudos percebe-se variação em sua composição mineralógica.

Pera et al. (1997) destacam que a natureza da lama vermelha depende principalmente da natureza do bauxito utilizado e das condições experimentais empregadas no tratamento Bayer. Basicamente, existem dois tipos de constituintes na lama vermelha. Aqueles provenientes da origem dos bauxitos, estes são minerais não dissolvidos de óxidos e hidróxidos de alumínio (boemita, gibbsita, diaspora), óxidos e hidróxidos de ferro (hematita, goetita, limonita), e outros (rutilo, anátase, calcita, dolomita). O segundo tipo, segundo os autores, inclui novas fases formadas no processo Bayer, tais como sódio alumínio hidrosilicatos (sodalita, cancrinita), hidrargilita, titanatos de Na, Ca ou Mg, cálcio e silicatos de alumínio.

2.1.5 Avaliação ambiental

De acordo com Bertochi et al. (2006), devido à natureza altamente cáustica da lama vermelha, a mesma é classificada como resíduo perigoso e, como tal, é necessária sua neutralização antes do seu transporte.

Conforme Silva Filho et al. (2007), a literatura apresenta controvérsia quanto à toxicidade da lama vermelha. Silva Filho et al. (2007) destacam que a *Environmental Protection Agency (EPA)* não classifica a lama vermelha como um rejeito perigoso. Entretanto, os mesmos autores destacam que lama vermelha possui elevados teores de cálcio e hidróxido de sódio, sendo considerada tóxica.

As diferentes classificações quanto a toxicidade da lama vermelha estão relacionadas com as diferentes metodologias de ensaios de avaliação utilizados e também a variedade da composição química da lama vermelha, esta, que por sua vez, pode ser diferente, de acordo com o tipo de tratamento ou origem do bauxito. Entretanto, em geral, a lama vermelha é considerada um resíduo perigoso por possuir metais pesados em sua composição química e elevada corrosividade.

Segundo a NBR 10004 (2004), a qual classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, avaliações quanto à inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade devem ser realizadas para classificar um resíduo como perigoso ou não perigoso.

Ribeiro e Morelli (2008), através dos procedimentos descritos na NBR 10004 (2004), classificaram a lama vermelha brasileira como um resíduo perigoso - classe I, pois a mesma apresentou corrosividade acima dos limites estipulados pela normalização brasileira.

Elevadas concentrações de metais pesados na composição química da lama vermelha também podem caracterizar a mesma como um resíduo perigoso. Brunori et al. (2005) detectaram a presença dos metais pesados arsênio, cádmio, níquel, zinco, chumbo, cobre, cromo e vanádio na lama vermelha italiana. Já, Leonardou et al. (2008) verificaram somente a presença de cromo na lama vermelha da Grécia. Em pesquisa com a lama vermelha da França, Ambroise e Pera (2000) verificaram a existência dos seguintes metais pesados: arsênio, cádmio, cromo e zinco.

Para a aplicação da lama vermelha em matrizes cimentícias devem ser consideradas as interações dos metais pesados da lama vermelha e a matriz cimentícia, pois os metais pesados presentes na lama vermelha podem alterar algumas propriedades dos materiais cimentícios.

Concentrações elevadas de **Cr** aceleram a hidratação do cimento e também o tempo de pega. Concentrações elevadas de **Ni** retardam o tempo de pega. O **Zn** retarda a hidratação do cimento e tempo de pega (STEPHAN et al., 1999).

Em matrizes cimentícias com presença de arsênio podem ocorrer formações de produtos insolúveis como o **Ca₃(AsO₄)₂** na superfície das

partículas de cimento hidratadas (MOLLAH et al. 1998 apud HALIM et al., 2004).

A presença de cádmio (**Cd**) forma um precipitado na superfície do **C-S-H** e dentro dos poros da matriz de cimento, prejudicando o mecanismo de lixiviação. Quando o cádmio se apresenta na forma de hidróxido **Cd(OH)₂** pode ser encapsulado na matriz de **C-S-H** ou nos cristais de **Ca(OH)₂** (CARTLEDGE et al. apud HALIM et al., 2004).

O metal chumbo (**Pb**) pode ser absorvido pelo silicato de cálcio hidratado ou então, pode precipitar como silicato de chumbo (HALIM et al., 2004).

2.2 GESSO

A geração de energia elétrica através da queima de carvão produz a emissão de gases ricos em componentes contaminantes. O dióxido de enxofre (**SO₂**) é considerado um dos principais contaminantes presentes nos gases de combustão do carvão (SANTOS, 2007).

Para cumprir os limites de qualidade do ar, as centrais termoelétricas de carvão utilizam o processo de dessulfurização de gases (FGD - *Flue Gas Desulfurization*). Este pode ser dividido em dois grandes grupos, processo úmido e seco, que são subdivididos em vários grupos, dependendo das reações químicas que ocorrem e das condições de fluxo empregadas no processo (LEIVA et al., 2010).

O processo úmido com calcário é o processo de dessulfurização mais utilizado devido ao baixo custo do calcário e elevada eficiência de dessulfurização, em torno de 99%. Neste sistema, o carbonato de cálcio do calcário reage com o dióxido de enxofre (**SO₂**) e oxigênio, removendo o dióxido de enxofre dos gases de combustão e, formando o gesso FGD (**CaSO₄.2H₂O**) como subproduto. Uma central termoelétrica de carvão pode produzir até 20 toneladas de gesso FGD por hora (KIKKAWA et al., 2002; SANTOS, 2007; TESÁREK et al., 2007).

2.2.1 Características físicas

De acordo com Henkels e Gaynor (2010), o tamanho e a forma das partículas do gesso FGD dependem das condições dos processos de dessulfurização de gases.

O gesso FGD apresenta um teor de umidade de aproximadamente 10 a 15%, uma massa específica de aproximadamente 2,4 g/cm³ (RAMME, THARANIYIL, 2004), tem tamanho médio de partículas de

35 a 45 μm , sendo considerado um resíduo extremamente fino (HENKELS, GAYNOR, 2010; KOVACS, MOLNAR, 2003).

A caracterização granulométrica do gesso FGD da China, realizada por Guan et al. (2009) demonstra que o tamanho máximo das partículas de gesso FGD é inferior à 250 μm e o tamanho médio das partículas do gesso FGD é de 40,5 μm , conforme apresentado na Figura 10.

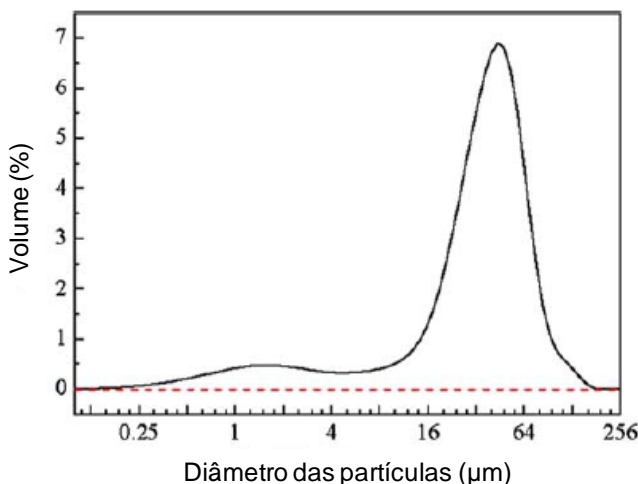


Figura 10- Distribuição granulométrica do gesso FGD da China

Fonte: GUAN et al. (2009)

A área específica do gesso natural varia normalmente de 2000 a 3000 cm^2/g . Já, a área específica do gesso FGD é geralmente inferior a 1000 cm^2/g (HENKELS, GAYNOR, 2010).

2.2.2 Características físico-químicas

Kost et al. (2005) verificaram o pH do gesso FGD de 13 termoeletricas diferentes e, encontraram valores de pH alcalino em média de 12,00. Os mesmos autores observaram que os principais elementos presentes no gesso FGD são o cálcio (Ca), enxofre (S), alumínio (Al), silício (Si) e o ferro (Fe).

O gesso FGD possui em sua composição química elevada quantidade de CaO e SO_3 , estes elementos representam em geral 78% da composição química do gesso FGD, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química do gesso FGD (%) gerado em diferentes países

Referência	País	CaO	SO₃	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	TiO₂	K₂O	Na₂O
Poon et al. (2004)	China	32,05	37,70	3,61	1,79	0,64	3,01	0,06	-	-
Guan et al. (2009)	China	31,76	43,87	2,00	0,25	0,10	0,03	-	0,03	<0,01
Zdravkov e Pelovski (2007)	Bulgária	32,00	45,40	-	-	0,26	0,03	-	-	-
Marroccoli et al. (2010)	Itália	32,04	45,77	0,10	0,08	-	0,37	-	-	0,03
Leiva et al. (2010)	Espanha	42,20	54,30	<0,10	0,60	0,30	0,60	-	0,10	<0,01
Pulek et al. (2004)	Sérvia	32,80	45,75	0,63	0,14	0,38	2,18	-	-	-
Koukourzas e Vasilatos (2008)	Grécia	32,63	46,59	-	0,10	0,12	0,60	-	0,04	-
Papageorgiou et al. (2005)	Grécia	32,40	42,19	0,30	-	-	0,10	-	-	-
You et al. (2009)	Coréia do Sul	31,30	44,60	0,48	0,62	0,03	0,44	-	-	-

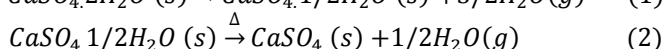
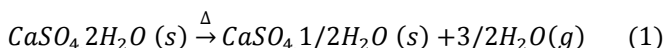
Guan et al. (2009) também detectaram outros elementos em baixa concentração na composição química do gesso FGD, entre eles, os metais pesados Pb, Ni, Cr, As, Cd, Hg.

2.2.3 Comportamento térmico do gesso FGD

Com o aumento da temperatura de calcinação, a principal composição do gesso FGD, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de cálcio dihidratado) muda para $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de cálcio hemidrato) e ainda CaSO_4 (anidrita). A desidratação do sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a uma temperatura de aproximadamente 140 a 160°C origina o hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), que pode resultar em hemidrato beta ou alfa dependendo do processo utilizado, sendo o hemidrato beta obtido por calcinação em pressões atmosféricas e o hemidrato alfa por métodos hidrotérmicos em pressões superiores a da atmosfera (GUO, SHI, 2008; SILVA, 2010).

A anidrita III ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), a anidrita II (CaSO_4) e a anidrita I (CaSO_4) também são produtos da calcinação do sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em uma faixa de temperatura de 160°C a 250°C, 250°C a 800°C e acima de 800°C, respectivamente. A anidrita III é solúvel, transformando-se em hemidrato na presença da umidade contida no ar (CANUT, 2006).

Os termogramas da análise térmica diferencial (DTA) e da análise termogravimétrica (TG) do gesso FGD dos Estados Unidos são apresentados na Figura 11. A primeira perda de massa ocorre aproximadamente a 110°C e é devido a desidratação do sulfato de cálcio dihidratado. A decomposição ocorre em duas etapas (Equações 1 e 2) e dois picos endotérmicos entre as temperaturas de 100 °C e 200°C são observados na curva da análise térmica diferencial (GADALLA, GUPTAT, 1994).



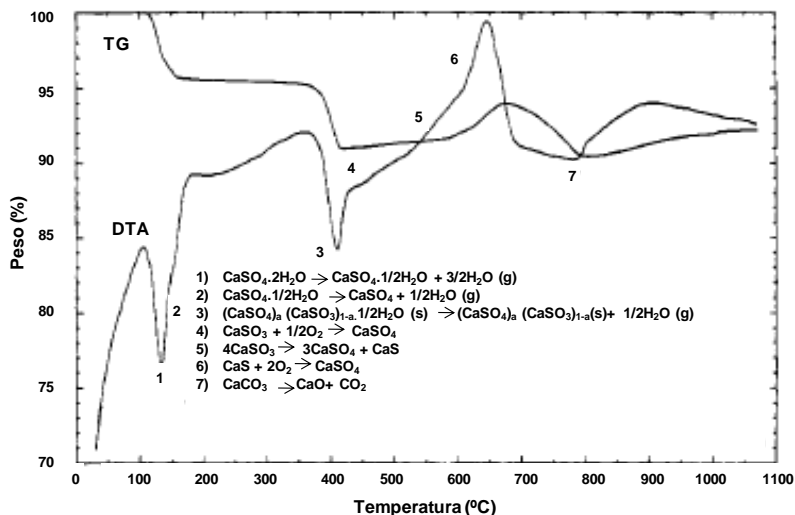
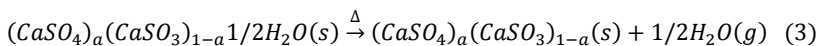


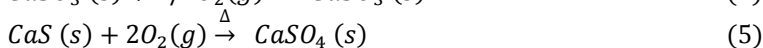
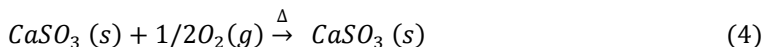
Figura 11- Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do gesso FGD

Fonte: GADALLA, GUPTAT (1994)

A segunda perda de massa é devido a desidratação da fase sulfito hidratada, conforme Equação (3). A reação inicia em torno de 365 °C e termina aproximadamente a 420 °C (GADALLA, GUPTAT,1994).

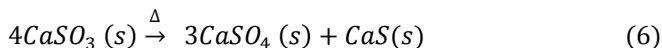


Os picos exotérmicos aproximadamente a 450°C e 550°C correspondem a uma reação de dismutação¹ e oxidação do sulfito de cálcio e sulfureto de cálcio no estado sólido (Equações 4 e 5). A oxidação provoca um aumento de massa (GADALLA, GUPTAT,1994).

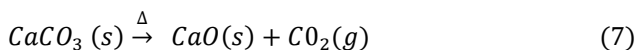


¹ Dismutação - É a denominação dada a dois tipos de reações químicas. No primeiro caso, é uma reação do tipo $2A \rightarrow A' + A''$, em que A' e A'' são substâncias diferentes. No segundo caso, é uma reação redox onde um elemento é ao mesmo tempo oxidado e reduzido.

De acordo com Gadalla e Guptat (1994), o pico exotérmico em torno de 600°C ocorre devido a reação de dismutação do sulfito de cálcio, como apresentado na Equação (6).



A terceira perda de massa acontece em torno de 750 °C. O dióxido de carbono é liberado devido à decomposição endotérmica de carbonato de cálcio (Equação 7) (GADALLA, GUPTAT,1994).



Guo e Shi (2008) realizaram o ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em conjunto a análise termogravimétrica (TG) para caracterização do gesso FGD da China, conforme apresentado na Figura 12. A curva da análise termogravimétrica (TG) mostra um pico intenso entre 120 a 200 °C e, a curva DSC apresenta um pico endotérmico a 150 °C, estes picos indicam a mudança da fase dihidrato para a fase hemidrato.

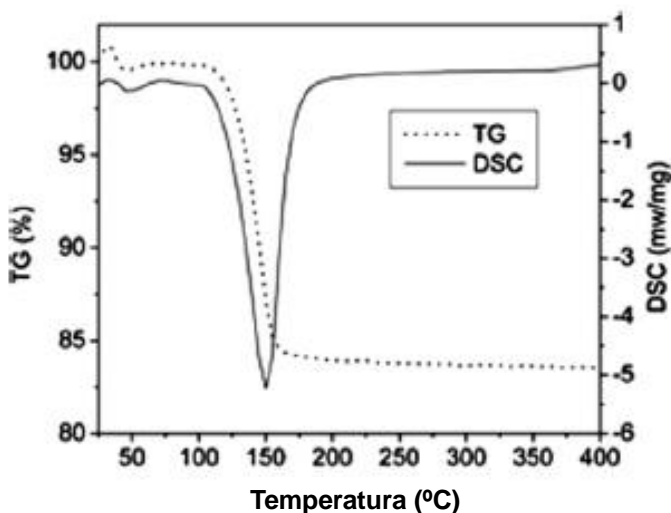


Figura 12- Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TG) do gesso FGD da China

Fonte: GUO, SHI (2008)

2.2.4 Identificação mineralógica do gesso FGD

Ayuso et al. (2008), através da análise por difração de raios-X, identificaram os minerais presentes no gesso FGD da Espanha seco a 60 e 105 °C. A amostra de gesso FGD seco a 60°C apresenta a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como principal mineral com algumas impurezas de calcita e traços de montmorilonita ($((\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$), como apresentado na Figura 13 . A presença de calcita está relacionada a sua sulfatação incompleta durante o processo de dessulfurização e, a montmorilonita está presente em pequenas quantidades no calcário utilizado como sorvente no processo de dessulfurização.

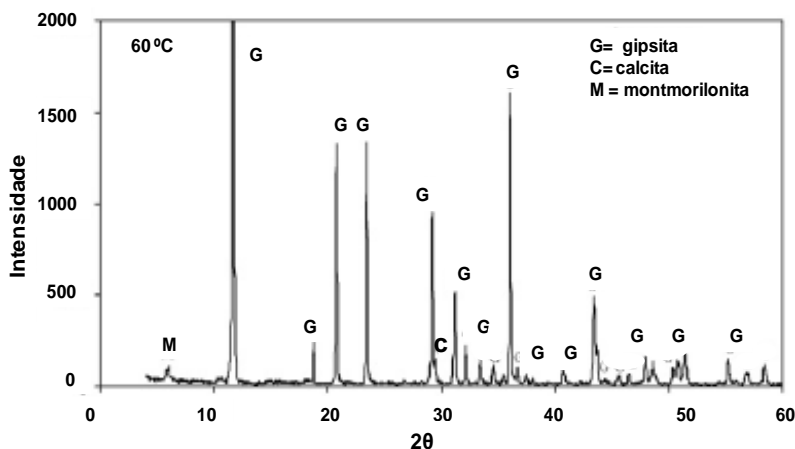


Figura 13– Difratograma do gesso FGD da Espanha seco a 60°C

Fonte: AYUSO et al. (2008)

Ayuso et al. (2008), nas análises do difratograma do gesso FGD seco a 105 °C (Figura 14), verificaram picos predominantes de bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e picos de calcita. Os picos de bassanita indicam que durante a secagem a 105°C ocorreu uma transformação da fase gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$).

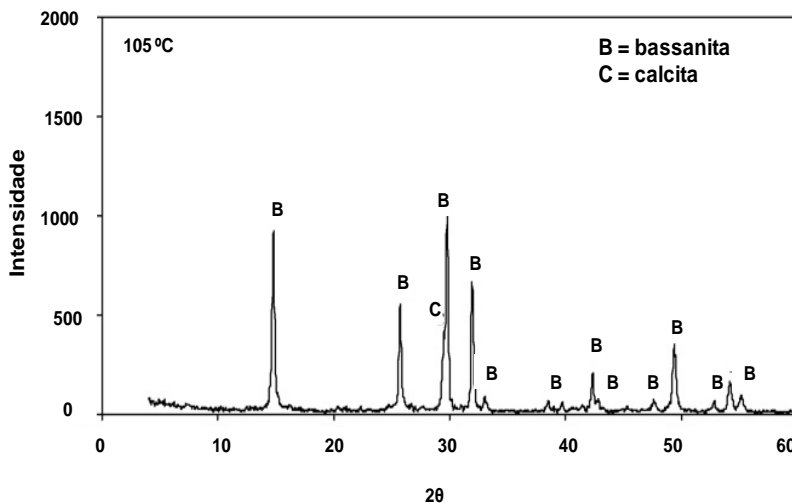


Figura 14– Difratoograma do gesso FGD da Espanha seco a 105°C

Fonte: AYUSO et al. (2008)

Guo e Shi (2008), identificaram através de análise por difração de raios-X, os minerais presentes no gesso FGD da China seco a 30°C e calcinado a 200 e 400°C (Figura 15). Os mesmos autores, verificaram que o gesso FGD seco a 30°C é composto de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e calcita (CaCO_3). Já, quando o gesso FGD é calcinado a 200°C é composto principalmente de bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), enquanto a 400°C o principal composto é a anidrita (CaSO_4).

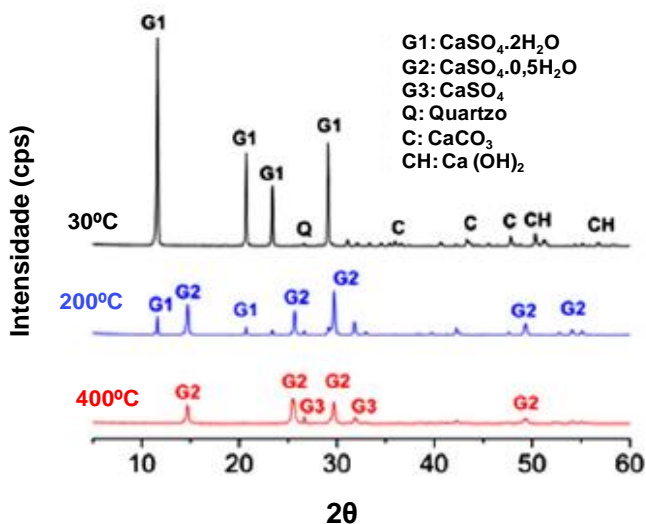


Figura 15– Difratogramas do gesso FGD da China seco e calcinado

Fonte: GUO, SHI (2008)

2.2.5 Avaliação ambiental

Ayuso et al. (2008) detectaram a presença dos metais pesados arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, molibdênio, níquel, chumbo, antimônio, selênio e zinco no gesso FGD de Ponferrada (Espanha) e Andorra. Entretanto, as concentrações lixiviadas destes metais pesados foram inferiores as concentrações lixiviadas limites, estabelecidas na normalização europeia (EN 12457- 4).

Koukouzas e Vasilatos (2008) também verificaram a presença dos metais pesados cobre, molibdênio e zinco no gesso FGD da Grécia. Além disso, os mesmos autores detectaram a presença dos metais pesados manganês e vanádio. Todavia, os metais pesados cobre, manganês, molibdênio, vanádio e zinco apresentaram baixas concentrações. Eles citam que a presença destes elementos no gesso FGD é devido ao fato de que o linhito, utilizado como combustível na estação de energia termoelétrica da Grécia, é misturado com argilas, areia e silte e, além disso, contém rochas ultramáficas que estão presentes na reserva de linhito.

Leiva et al. (2010), através dos procedimentos do ensaio de lixiviação descritos na norma europeia EN 12457- 4, investigaram a

liberação dos metais pesados presentes no gesso comercial e no gesso FGD de Ponferrada (Espanha) e Andorra, calcinados a 140°C. Os mesmos autores, verificaram a presença dos metais pesados mercúrio, selênio, chumbo, bário, cádmio, antimônio, cromo, arsênio, molibdênio, níquel, zinco e cobre nas duas amostras de gesso FGD e no gesso comercial, como apresentado na Tabela 3. As duas amostras de gesso FGD apresentaram no extrato lixiviado concentrações de metais pesados semelhantes as concentrações lixiviadas do gesso comercial.

Leiva et al. (2010) compararam os resultados obtidos no ensaio de lixiviação com os limites estabelecidos pela norma europeia de deposição de resíduos em aterros (EULFD - European Union Landfill Directive) e, verificaram que os metais pesados analisados não excederam os limites estabelecidos na norma europeia, classificando as duas amostras de gesso FGD como resíduo não perigoso.

Tabela 3: Concentrações dos elementos lixiviados do gesso FGD de Ponferrada de Andorra, gesso comercial e limite de concentração (mg/kg, base seca)

Elementos	Gesso FGD (Ponferrada)	Gesso FGD (Andorra)	Gesso Comercial	Resíduo Perigoso (EULFD)
Hg	<0,03	<0,03	<0,03	2
Se	<0,04	<0,04	<0,04	7
Pb	<0,03	<0,03	<0,03	50
Ba	0,078	0,057	0,035	300
Cd	<0,003	<0,003	<0,003	5
Sb	<0,02	<0,02	<0,02	5
Cr	<0,002	<0,002	<0,002	70
As	<0,03	<0,03	<0,03	25
Mo	<0,01	<0,01	<0,01	30
Ni	<0,01	<0,01	<0,01	40
Zn	0,77	<0,09	<0,09	200
Cu	<0,03	<0,03	<0,03	100

Fonte: Adaptado de Leiva et al. (2010)

2.3 CIMENTO ALUMINOSO

O cimento aluminoso é principalmente utilizado para produção de materiais refratários, tais como concretos e argamassas. Os cimentos aluminosos também são usados em combinação com outros aglomerantes

minerais (cimento Portland, sulfato de cálcio, cal) para produção de argamassas (SCRIVENER, 2003).

Como os cimentos aluminosos são mais caros que o cimento Portland (4 a 5 vezes) não é econômico substituir o cimento Portland por cimento aluminoso. Desta forma, o cimento aluminoso é utilizado principalmente para produção de materiais com propriedades especiais, tais como, resistência a altas temperaturas e mudanças de temperatura, elevada resistência inicial, resistência a ataques químicos (particularmente ácidos) e resistência ao impacto e abrasão (SCRIVENER, 2003).

Os cimentos aluminosos com baixo e médio teor de alumina (40 a 60%) são geralmente produzidos pela fusão completa do calcário e do bauxito em fornos revérberos. Porém, os cimentos aluminosos com alto teor de alumina (68 a 80%) são produzidos com matérias-primas relativamente puras (alumina metalúrgica e cal) e, em fornos rotativos (MERCURY et al., 2003; SCRIVENER, 2003).

Os principais óxidos dos cimentos aluminosos são o óxido de cálcio (CaO) e alumina (Al_2O_3), com menores quantidades de hematita (Fe_2O_3) e sílica (SiO_2) (LEA, 1970; TAYLOR, 1990). A sua área específica varia de 3000 a 3500 cm^2/g (HEIKAL et al., 2005; RAEDER FILHO, 2005; GAWLICKI et al., 2010).

Segundo Mercury et al. (2003), os cimentos aluminosos podem ser classificados em três grupos: cimentos aluminosos com baixo teor de alumina (CAC 40), de teor médio (CAC 50) e alto teor de alumina e pureza (CAC 70-80). A Tabela 4 apresenta as composições químicas dos cimentos aluminosos de acordo com esta classificação.

Tabela 4: Composição química e classificação dos cimentos aluminosos

Tipo	Conteúdo de alumina	Análise química (% massa)			
		Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3
CAC 40	Conteúdo baixo	36-42	36-42	3-8	10-20
CAC 50	Conteúdo médio	48-60	36-42	3-8	1-3
CAC 70-80	Conteúdo alto	68-80	17-30	<0,5	<0,5

Fonte: MERCURY et al. (2003)

A principal fase mineralógica dos cimentos aluminosos é o aluminato monocalcico CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). O teor de CA na composição química dos cimentos aluminosos pode variar de 40 a 70% (LEE et al., 2001).

Os cimentos aluminosos também podem ser compostos pelas fases CA_2 ($CaO.2Al_2O_3$), C_3A ($3CaO.Al_2O_3$), CA_6 ($CaO.6Al_2O_3$), $C_{12}A_7$ ($12CaO.7Al_2O_3$) e coríndon ($\alpha-Al_2O_3$). Entretanto, somente as fases CA , CA_2 , C_3A e $C_{12}A_7$ são hidratáveis (LEA, 1970; LEE et al., 2001; EWAIS, et al., 2009).

A quantidade e o tipo de fase cristalina do aluminato de cálcio formado irá depender da razão entre CaO e Al_2O_3 na mistura, da temperatura alcançada e do procedimento de resfriamento do material obtido (GARCIA et al., 2007).

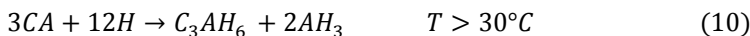
Os cimentos aluminosos também podem conter os compostos: C_2AS , CAS_2 , C_2S , CF , CF_2 , C_4AF , C_6AF_2 , C_6A_2F e CT (onde $C=CaO$, $A=Al_2O_3$, $S=SiO_2$, $F=F_2O_3$, $T=TiO_2$) (MERCURY et al., 2003).

2.3.1 Hidratação

Os principais produtos de hidratação dos cimentos aluminosos são o CAH_{10} , ($CaO.Al_2O_3.10H_2O$), C_2AH_8 ($2CaO.Al_2O_3.8H_2O$), C_3AH_6 ($3CaO.Al_2O_3.6H_2O$) e AH_3 ($Al_2O_3.3H_2O$). Estes compostos hidratados são formados pela reação da água com os aluminatos de cálcio CA ($CaO.Al_2O_3$), CA_2 ($CaO.2Al_2O_3$) e $C_{12}A_7$ ($12CaO.7Al_2O_3$) (GARCIA et al., 2007).

O tipo e a proporção dos hidratos formados nos cimentos aluminosos variam muito com a temperatura, relação água/cimento, composição química da mistura de aluminatos de cálcio e distribuição granulométrica do cimento. A temperatura de cura é o parâmetro que mais influência no tipo de hidrato formado. Todos estes parâmetros têm um papel importante nas propriedades físico-químicas e mecânicas do cimento (SIMONIN, 2000; CARDOSO et al., 2004).

A hidratação do aluminato monocálcico (CA) é dependente da temperatura e pode resultar em quatro tipos diferentes de hidratos, conforme apresentado nas Equações (8), (9) e (10) (CHOTARD et al., 2003):



Os hidratos termodinamicamente estáveis do cimento aluminoso são o C_3AH_6 ($3CaO.Al_2O_3.6H_2O$) e gibbsita (AH_3). As fases CAH_{10}

($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e C_2AH_8 ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) podem ser convertidas em outras fases ao longo do tempo, conforme apresentado nas Equações (11) e (12) (LAMBERET, 2005):



De acordo com Gosselin et al. (2010), estas reações não podem ser evitadas e apresentam duas consequências:

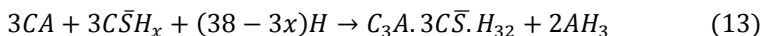
- a) os hidratos estáveis são mais densos que os hidratos metaestáveis, portanto, quando a conversão ocorre o espaço preenchido pelos hidratos diminui e a porosidade aumenta;
- b) os hidratos estáveis contêm uma menor quantidade de água do que os hidratos metaestáveis. Desta forma, a água livre liberada pela conversão das fases, permite a hidratação das fases anidras restantes e o preenchimento dos poros. Por esta razão, é possível obter boas propriedades mecânicas de cimentos aluminosos se a relação água/cimento é menor (inferior a 0,40).

A hidratação do dialuminato de cálcio ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) forma os mesmos compostos hidratados que o aluminato monocálcico ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) mas, devido a sua composição diferente, forma mais gibbsita e gel de alumina. Como para o aluminato monocálcico, os hidratos formados dependem da temperatura, do tempo e da relação água/cimento. A diferença mais significativa entre os compostos CA e CA_2 é sua reatividade. O composto CA_2 é menos reativo do que o composto CA (SIMONIN, 2000).

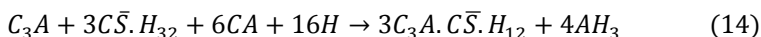
O composto C_{12}A_7 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) se hidrata mais rapidamente do que os compostos CA e CA_2 . Em temperaturas inferiores a 21 °C seus principais produtos de hidratação são CAH_{10} e C_2AH_8 que, em função do aumento da temperatura e do tempo se convertem em C_3AH_6 e quantidades relativamente pequenas de gibbsita cristalina ou amorfa (SIMONIN, 2000).

Segundo Lamberet (2005), os cimentos aluminosos também são usados em combinação com sulfatos de cálcio. A reação dos compostos do cimento aluminoso, sulfato de cálcio e água resultam no produto hidratado etringita. Quando os sólidos entram em contato com a água, as

fases se dissolvem até a supersaturação crítica da etringita ser atingida (Equação 13).



Quando o sulfato de cálcio é consumido, a etringita reage com o restante do aluminato monocálcico ($CaO.Al_2O_3$) anidro para formar monossulfato de cálcio (fase AFm), conforme apresentado na Equação (14) (LAMBERET, 2005):



Lamberet (2005) ressalta que os mecanismos de hidratação destes aglomerantes são complexos, entretanto, é a concentração inicial de $CaO/Al_2O_3/SO_4$ em solução que determina:

- a) a cinética de formação da etringita (precipitação, duração do período dormente);
- b) localização dos hidratos na solução ou sobre as superfícies das partículas anidras;
- c) morfologia dos cristais de etringita (agulhas maciças ou muito longas) e seus efeitos sobre o desenvolvimento da resistência, variação dimensional e as propriedades finais do produto endurecido;
- d) potencial de bloqueio quando a reação é muito rápida.

2.4 POTENCIAL DA ETRINGITA NA ESTABILIZAÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS

O termo estabilização refere-se as técnicas que quimicamente reduzem o potencial de risco de um resíduo, convertendo os contaminantes em formas menos solúveis, móveis ou tóxicas. A natureza física e as características de tratamento do resíduo não são necessariamente alteradas pela estabilização. Já, o termo solidificação refere-se as técnicas que encapsulam os resíduos, formando um material sólido, não envolvendo necessariamente uma interação química entre os contaminantes e os aditivos de solidificação. O produto da solidificação pode ser um bloco monolítico, partículas granulares ou alguma outra forma física (EPA, 2011).

No processo combinado de solidificação/estabilização, os resíduos são misturados com agentes de tratamento para imobilizar, tanto fisicamente como quimicamente, os seus constituintes perigosos. O uso das técnicas de solidificação/estabilização evitam ou minimizam a liberação dos contaminantes dos resíduos no meio ambiente (MALVIYA, CHAUDHARY, 2006; EPA, 2011).

As matrizes cimentícias são os sistemas de estabilização/solidificação mais utilizados para imobilizar metais pesados. O cimento Portland é o aglomerante comumente empregado nestes processos (CONNER, 1995; MALVIYA, CHAUDHARY, 2006).

Se os íons dos resíduos são misturados com cimento anidro e água, existe a possibilidade da incorporação destes íons durante o processo de hidratação do cimento. Os íons dos resíduos podem quimissorver, precipitar, formar um composto de superfície em qualquer uma das várias superfícies do cimento, formar inclusões ou serem quimicamente incorporados na estrutura do cimento e, ainda, ter a ocorrência simultânea de várias dessas situações, conforme apresentado na Figura 16 (COCKE, MOLLAH, 1993 apud GOUGAR et al., 1996).

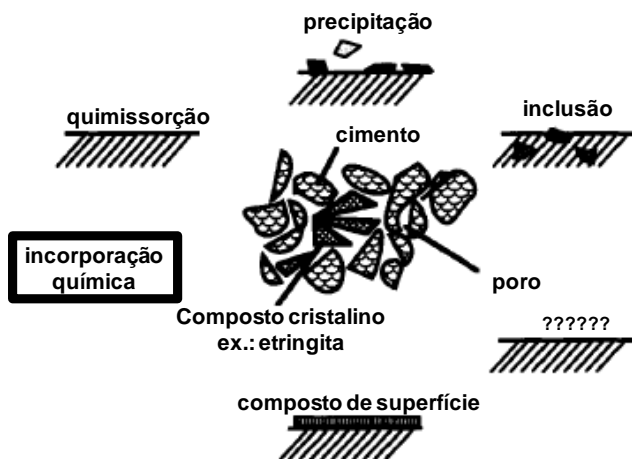


Figura 16- Possibilidades de interação entre os íons dos resíduos e o cimento

Fonte: COCKE, MOLLAH (1993) apud GOUGAR et al. (1996)

De acordo com Van der Sloot (2002), a matriz cimentícia é muito mais eficaz na retenção dos cátions do que dos aniões, devido a falta

de mecanismos de imobilização em pH alto, já que a eficiência de sorção para ânions diminui com o aumento do pH.

Os cimentos aluminosos também apresentam vantagens potenciais quando utilizados para encapsular certos resíduos tóxicos e radioativos, porque não liberam portlandita e, portanto, a solução dos poros tem um pH mais baixo, embora ainda seja alcalino (SHARP et al., 2003).

Os cimentos sulfoaluminosos também tem sido utilizados para estabilização/solidificação de resíduos. Estes cimentos são formulados para formar grande quantidade de etringita, a qual, é capaz de estabilizar especialmente íons metálicos em sua estrutura (CHRYSOCHOOU, DERMATAS, 2006).

A etringita, composto hidratado do cimento Portland e principal composto hidratado dos cimentos sulfoaluminosos, tem sido proposta como um mecanismo viável para imobilização de oxiânions, onde o oxiânion pode substituir o sulfato na estrutura da etringita. Os metais pesados oxiânions, tais como, cromato, arseniato e selenato são altamente móveis em ambientes alcalinos envolvendo estabilização/solidificação em meios contaminados (ZHOU, GLASSER, 2001; CHRYSOCHOOU, DERMATAS, 2006).

Também, alguns metais bivalentes e trivalentes podem substituir os íons Ca^{2+} e Al^{3+} na estrutura da etringita. Por exemplo, os íons trivalentes Fe^{3+} , Cr^{3+} e Mn^{3+} podem substituir os íons Al^{3+} na estrutura cristalina da etringita e, o íon Ca^{2+} pode ser substituído pelos íons bivalentes Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} . A substituição de outros cátions bivalentes e trivalentes e, uma ampla variedade de substituições de ânions (no lugar do sulfato) é apresentada na Tabela 5 (CHEN et al., 2009; KLEMM, 1998; BERARDI, 1997).

Tabela 5: Íons passíveis de realizar substituições iônicas na estrutura da etringita

Ca^{+2}	Al^{+3}	SO_4^{-2}	OH^{-1}
Sr^{+2}	Cr^{+3}	B(OH)_4^{-1}	O^{-2}
Ba^{+2}	Si^{+4}	CO_3^{-2}	
Cd^{+2}	Fe^{+3}	Cl^{-}	
Co^{+2}	Ni^{+3}	OH^{-}	
Ni^{+2}	Co^{+3}	CrO_4^{-2}	
Zn^{+2}	Ti^{+3}	AsO_4^{-3}	
		SeO_4^{-2}	
		VO_4^{-3}	
		BrO_3^{-2}	
		NO_3^{-2}	
		MnO_4^{-2}	
		ClO_3^{-2}	
		SO_3^{-2}	
		IO_3^{-2}	

Fonte: KUMARATHASAN et al. (1990)

Albino et al. (1996), com o objetivo de avaliar o potencial da etringita na estabilização de resíduos perigosos, misturam sulfoaluminato de cálcio anidro, anidrita e água com nitratos de seis metais pesados: Cu, Cr, Cd, Pb, Zn e Fe.

Para determinar a quantidade acumulada de metais lixiviados das pastas, Albino et al. (1996) submeteram as amostras aos ensaios de lixiviação. As pastas foram confeccionadas em forma cilíndrica com as dimensões de $2 \times 3 \text{ cm}^2$ e, curadas por 28 dias. Os mesmos autores utilizaram três tipos de lixiviantes: (a) água destilada, (b) solução de ácido nítrico (HNO_3) com pH 4 e, (c) 1 M de ácido acético mais 1 M de acetato de sódio (solução tampão²). Em cada caso, sete renovações de lixiviantes foram realizadas (1, 4, 7, 24, 31, 48 e 72 horas). A concentração dos metais lixiviados e o pH foram medidos no final de cada etapa. Os resultados após 24 horas não foram obtidos devido à desintegração da matriz. As concentrações acumuladas dos metais lixiviados em água

² Solução tampão - solução que atenua a variação dos valores de pH (ácido ou básico), mantendo-o aproximadamente constante, mesmo com adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases.

destilada e solução de ácido nítrico são apresentadas na Figura 17. Albino et al. (1996) verificaram que as concentrações de metais pesados lixiviados são muito pequenas em ambos os ensaios. No caso do chumbo, metal pesado que apresentou a maior concentração liberada, a quantidade máxima lixiviada foi de 2,5% da quantidade inicial.

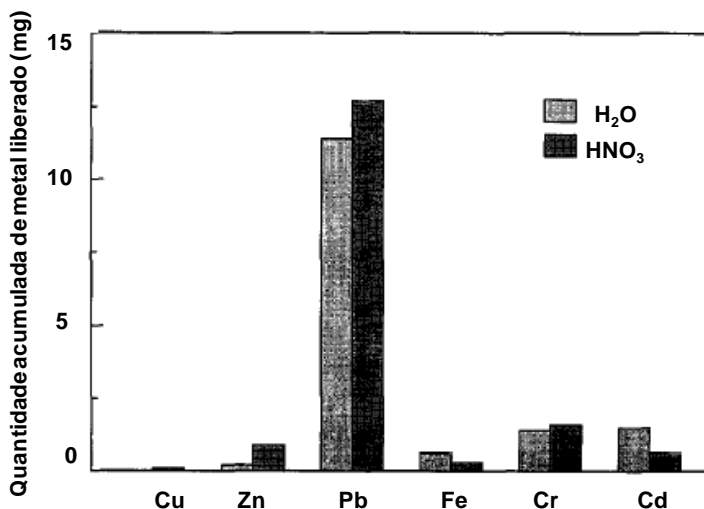


Figura 17– Resultados dos ensaios de lixiviação com água e solução de ácido nítrico

Fonte: ALBINO et al. (1996)

Albino et al. (1996) constataram que os resultados dos ensaios de lixiviação com água destilada e solução de ácido nítrico são muito semelhantes, apesar da grande diferença de acidez entre os dois lixiviantes. Os mesmos pesquisadores atribuem este fato a capacidade da matriz em neutralizar o ácido, fazendo com que a solução atinja um pH alcalino.

A Figura 18 apresenta os espectrogramas das pastas contendo cromo e cádmio, obtidos por meio do ensaio de espectrometria de energia dispersiva sobre as agulhas de etringita e placas de monossulfato formadas nas pastas hidratadas. Albino et al. (1996) constataram que as duas formas de sulfoaluminato de cálcio são capazes de acomodar os metais pesados cromo e cádmio em sua rede cristalina.

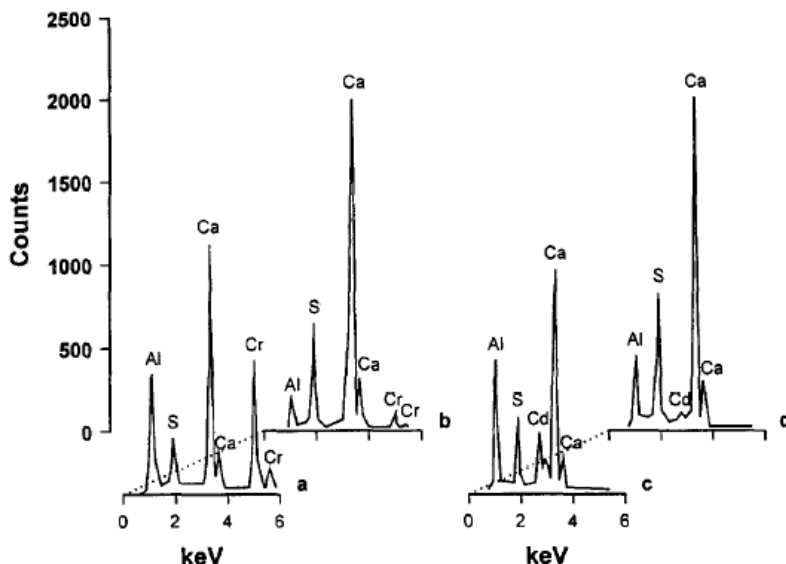


Figura 18– Espectrogramas das amostras (a) Pastas contendo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, monossulfato-placas (b) Pastas contendo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, etringita-agulhas (c) Pastas contendo $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, monossulfato-placas (d) Pastas contendo $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, etringita-agulhas

Fonte: ALBINO et al. (1996)

Peysson et al. (2005) avaliaram a capacidade de dois tipos de cimentos sulfoaluminosos na retenção dos metais pesados: Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{6+} . Os cimentos foram produzidos com 80% de clínquer sulfoaluminoso e 20% de fosfogesso e, 70% de clínquer sulfoaluminoso e 30% de fosfogesso.

Os mesmos autores constataram que os dois cimentos sulfoaluminosos apresentam fixação dos metais pesados chumbo, cádmio, zinco e cromo trivalente. Já, a retenção do cromo hexavalente depende da natureza do aglomerante: o cimento contendo 20% de fosfogesso apresenta maior capacidade de encapsulamento. Peysson et al. (2005) explicam que este fato é devido a microestrutura da pasta hidratada: nas pastas contendo 30% de fosfogesso, a etringita tardia precipita e causa danos a pasta endurecida.

2.5 USO DO GESSO FGD EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

Pesquisadores de diferentes países estão valorizando o gesso FGD para produção de novos materiais de construção civil, tais como: cimentos, pastas, argamassas, concretos, blocos, preenchimentos estruturais para taludes e aterros, painéis e pré-fabricados, como apresentado na Tabela 6.

Existe uma grande quantidade de pesquisas utilizando o gesso FGD para produção de materiais cimentícios, principalmente para produção de diferentes tipos de cimento. O crescimento na valorização do gesso FGD na produção de novos materiais cimentícios está relacionado com a possível substituição do gesso natural por gesso FGD. Também, pesquisadores de diferentes países utilizaram resíduos como a cinza volante, cinza pesada e escória juntamente com o gesso FGD para a produção de novos materiais cimentícios.

Tabela 6: Estudos de valorização do gesso FGD

Referência	País	Materiais produzidos com gesso FGD
Coppola et al. (1996)	Itália	Pré-fabricados (cinza volante, cinza pesada, cal, gesso FGD).
Sahu et al. (2002)	Estados Unidos	Preenchimento estrutural para taludes, aterros ou sub-base de estradas (gesso FGD, cinza volante e cal).
Quiao etl al. (2003)	China	Pastas (rejeito de cinza volante, gesso FGD, cimento, cal hidratada).
Poon et al. (2004)	China	Pastas (rejeito de cinza volante, gesso FGD, Ca(OH)_2 , cimento e ativadores químicos).
Matschei et al. (2005)	Alemanha	Pastas com cimento supersulfatado (escória de alto-forno, gesso FGD e cimento Portland).
Papageorgiou et al. (2005)	Grécia	Cimento (gesso FGD como retardador de pega).
Tzouvalas et al. (2006)	Grécia	Cimento (clínquer de cimento Portland, filer calcário, gesso natural/gesso FGD). Concretos com o cimento.
Quiao et al. (2006)	China	Pastas: rejeito de cinza volante, gesso FGD, cal hidratada, cimento Portland, lodo sintético (chumbo, cobre e zinco).
Zdravkov e Pelovsk (2007)	Bulgária	Aglomerante (cal, gesso FGD hemidrato, faialite, areia de fundição, lodo de purificação de efluentes).
Marinkovic e Pulek (2007)	Sérvia	Pastas (cinza volante, gesso FGD hemidrato e cal) para posteriormente produzir blocos ou tijolos.
Yazici (2007)	Turquia	Blocos (cal hidratada, cimento Portland, cinza pesada, cinza volante e gesso FGD).
Khatib et al. (2008)	Reino Unido	Argamassas (cimento, gesso FGD, cinza volante, escória).
Guo e Shi (2008)	China	Pastas e argamassas (cimento Portland, escória, gesso FGD).
You et al. (2009)	Coréia	Cimento (gesso FGD e cinza pesada).
Guan et al. (2009)	Hungria FGD da China	Aglomerantes (5 a 60% de gesso FGD e cimento aluminoso).
Duvallet et al. (2009)	França Estados Unidos	Cimento sulfoaluminoso com aluminoferrita de cálcio (cinza volante, cinza pesada de leito fluidizado, cal hidratada, bauxita, lama vermelha e gesso FGD)
Marroccoli et al. (2010)	Itália	Cimento sulfo-aluminoso (calcário, bauxita, cinza volante e/ou cinza pezada de leito fluidizado, cinza volante pulverizada e gesso FGD).
Lou et al. (2010)	Hungria FGD da China	Aglomerante ternário: cimento aluminoso, gesso FGD, cimento PLC (25% de clínquer de cimento Portland+75% de calcário).
Leiva et al. (2010)	Espanha	Painéis de gesso FGD (substituição de gesso natural por gesso FGD).

2.5.1 Aplicação do gesso FGD em matriz cimentícia

You et al. (2009) produziram um novo cimento com gesso FGD e cinza pesada sinterizados a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C. A cinza pesada utilizada no estudo de You et al. (2009) é composta principalmente de SiO_2 (47,72%), Al_2O_3 (19,77%) e Fe_2O_3 (15,03%) e, o gesso FGD é composto principalmente de SO_3 (44,60%) e CaO (31,30%). O gesso FGD foi misturado com a cinza pesada para fornecer CaO e SO_3 e, então, formar aluminatos de cálcio e sulfoaluminatos de cálcio.

You et al. (2009) destacam que a cinza pesada tem constituintes químicos semelhantes aos constituintes químicos das matérias-primas do cimento, tais como SiO_2 e Al_2O_3 . Especialmente, o elevado teor de Al_2O_3 presente na cinza pesada contribui para a formação dos aluminatos de cálcio do cimento. Os cimentos de aluminato de cálcio têm muitas vantagens durante a hidratação quando comparados com o cimento Portland comum. Em geral, cimentos de aluminato de cálcio, tais como aluminatos de cálcio e sulfoaluminatos de cálcio endurecem mais rapidamente do que o cimento Portland comum e, apresentam elevada resistência em 24 horas.

A Figura 19 apresenta os difratogramas dos cimentos produzidos com gesso FGD e cinza pesada sinterizados a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C. Os compostos trialuminosulfato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e aluminosilicato de cálcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) foram formados durante a sinterização nas temperaturas de 1200 a 1350°C. Estas fases cimentícias foram fundidas na temperatura de 1400°C.

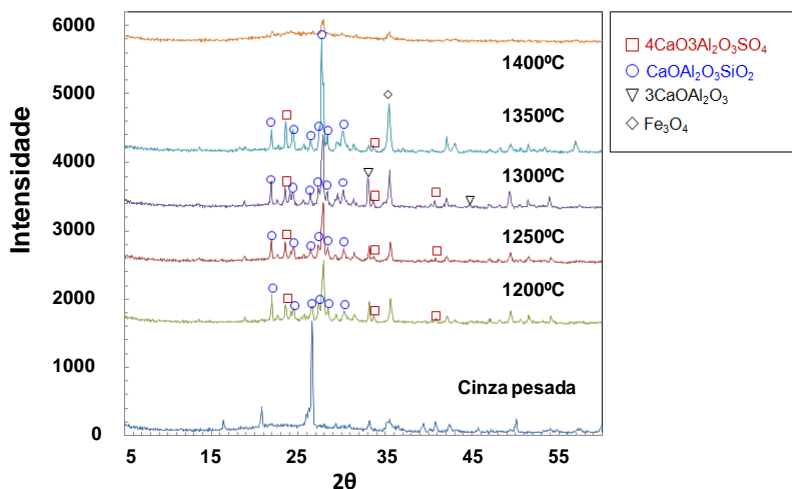


Figura 19– Difratogramas dos cimentos produzidos com FGD e cinza pesada

Fonte: YOU et al. (2009)

You et al. (2009) destacam que as temperaturas de sinterização para formação das fases cimentícias foram relativamente menores quando comparadas com as temperaturas teóricas de sinterização. Os mesmos pesquisadores, atribuem a diminuição das temperaturas de sinterização à alcalinidade e ao componente ferro da cinza pesada.

You et al. (2009) também investigaram os compostos hidratados em pasta produzida com o cimento sinterizado a 1350°C. Os mesmos autores, através da análise por difração de raios-X, verificaram a presença de etringita ($3\text{CaAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidrogranada ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) e silicato de cálcio hidratado (CSH), como apresentado na Figura 20. You et al. (2009) destacam que a etringita e hidrogranada foram formadas pela hidratação do aluminato tricálcico e trialuminosulfato tetracálcico.

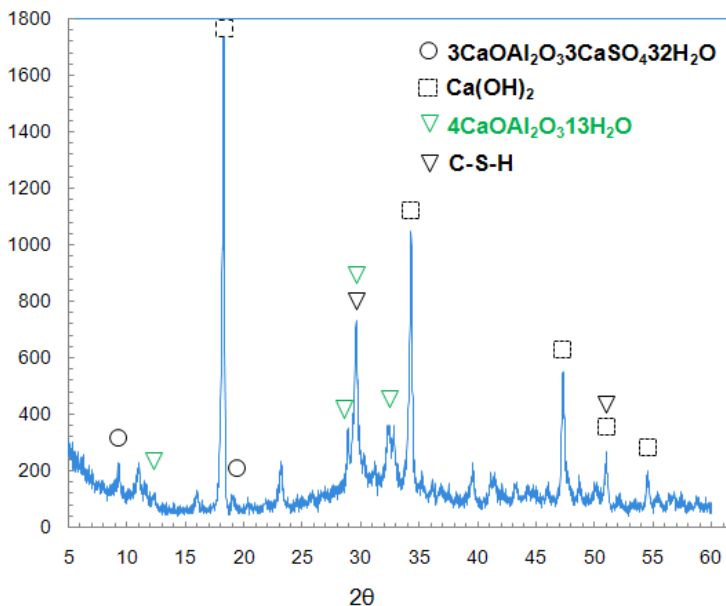


Figura 20– Difractograma da pasta produzida com cimento sinterizado a 1350°C

Fonte: YOU et al. (2009)

Marroccoli et al. (2010), com o objetivo de produzir um compósito cimentício sulfoaluminoso utilizando quatro subprodutos de usina termoelétrica de carvão (cinza volante pulverizada, gesso FGD, cinza pesada e cinza volante de leito fluidizado), realizaram a adição destes subprodutos à bauxita e calcário. A cinza volante pulverizada foi utilizada como fonte de sílica e alumina, o gesso FGD como fonte de sulfato de cálcio e, a cinza pesada e volante de leito fluidizado como fonte de cal, sulfato de cálcio, sílica e alumina. As composições químicas das matérias-primas utilizadas para produção do cimento sulfoaluminoso são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Composições químicas das matérias-primas do cimento sulfoaluminoso

	Calcário	Bauxita	Cinza volante pulverizada	Cinza volante	Cinza pesada	Gesso FGD
CaO	54,70	1,69	4,30	24,20	43,12	32,04
SO₃	-	0,03	0,04	12,80	25,89	45,77
Al₂O₃	-	55,22	22,80	13,71	5,85	0,08
SiO₂	-	6,48	35,08	23,23	18,45	0,10
MgO	0,30	-	1,13	1,04	1,00	0,37
SrO	-	0,03	0,11	-	-	-
P₂O₅	-	0,01	0,10	-	-	-
TiO₂	-	2,34	1,52	0,82	0,48	-
F₂O₃	-	6,25	8,20	6,74	3,15	-
Mn₃O₄	-	-	0,10	0,07	0,08	-
Na₂O	-	-	-	-	-	0,03
PF*	42,61	27,68	25,85	16,26	1,39	20,59
Total	97,61	99,73	99,23	98,87	99,41	98,98

*PF= perda ao fogo a 950°C

Fonte: MARROCCOLI et al. (2010)

Com o objetivo de encontrar a correta composição química do cimento sulfoaluminoso, Marroccoli et al. (2010) produziram duas misturas com calcário, bauxita, cinza volante pulverizada, gesso FGD (em substituição total ao gesso natural), cinza pesada e/ou cinza volante de leito fluidizado. As misturas foram calcinadas nas temperaturas de 1150 a 1350°C. A composição das misturas denominadas X e Y são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Composição das misturas (% massa)

Mistura	X	Y
Calcário	44,00	43,80
Bauxita	12,50	13,10
Cinza volante	14,80	9,20
Cinza pesada	-	6,10
Cinza volante pulverizada	18,80	19,60
Gesso FGD	9,90	8,20
Total	100,00	100,00

Fonte: MARROCCOLI et al. (2010)

Para identificar os compostos presentes nos novos cimentos, Marroccoli et al. (2010) submeteram os dois cimentos sulfoaluminosos a análise de difração de raios-X. Os difratogramas das misturas X e Y calcinadas a 1250°C são apresentados nas Figuras 21 e 22.

Marroccoli et al. (2010) constataram a presença dos compostos $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ e CaSO_4 , compostos estes, presentes nos cimentos sulfoaluminosos. De acordo com os mesmos autores, o composto $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ pode aumentar a resistência e durabilidade a médio e longo prazo, enquanto o composto $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ e aluminatos de cálcio contribuem para a formação de etringita; por outro lado, $5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ e silico-aluminatos de cálcio contribuem para uma fraca atividade hidráulica.

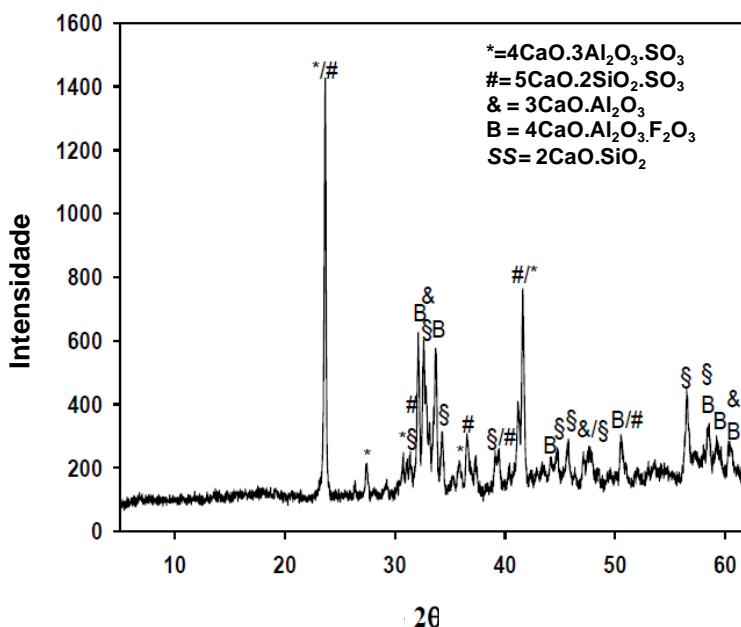


Figura 21– Difratograma do cimento sulfoaluminoso X calcinado a 1250°C

Fonte: MARROCCOLI et al. (2010)

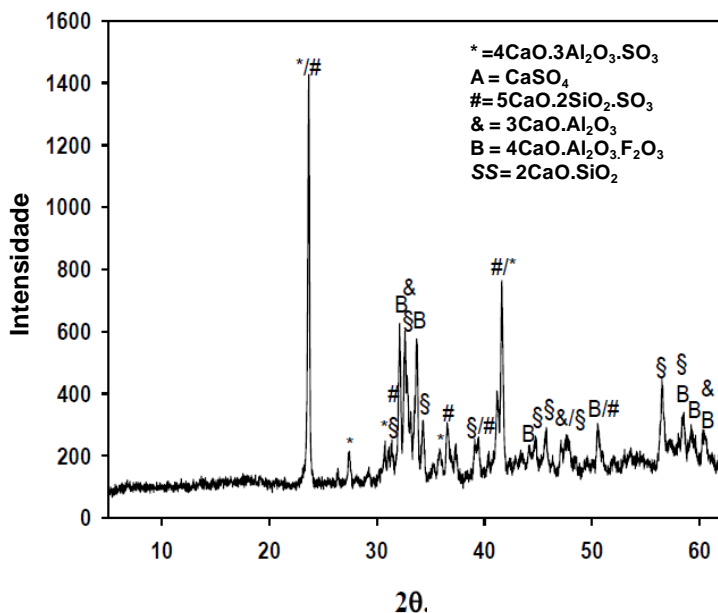


Figura 22– Difratoograma do cimento sulfoaluminoso Y calcinado a 1250°C
 Fonte: MARROCCOLI et al. (2010)

Marroccoli et al. (2010) concluíram que as duas misturas contendo aproximadamente 44% de calcário, 13% de bauxita, 19% de cinza volante pulverizada, 9% de gesso FGD e 15% de cinza pesada de leito fluidizado e/ou cinzas volantes de leito fluidizado e, calcinadas a 1250°C apresentaram os melhores resultados.

Yazici (2007) investigou a possibilidade da produção de um novo compósito cimentício à base de cinza volante, cinza pesada, gesso FGD, cimento e cal hidratada. A fim de reduzir os custos de produção, foi utilizado o gesso FGD sem nenhum processo adicional, como calcinação, secagem e moagem. O gesso FGD utilizado no estudo de Yazici (2007) era composto principalmente de SO₃ (40,50%) e CaO (30,10%). As composições químicas do cimento, cinza volante e cinza pesada utilizadas na produção do novo compósito cimentício são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Composição química (%) do cimento, cinza volante e cinza pesada

Composição química	Cimento	Cinza volante	Cinza pesada
SiO ₂	20,15	40,15	48,86
Al ₂ O ₃	5,38	18,79	19,07
F ₂ O ₃	3,42	7,41	8,13
CaO	63,36	19,85	12,36
MgO	2,04	4,16	8,32
Na ₂ O	0,28	-	-
K ₂ O	0,96	1,27	1,18
SO ₃	2,16	3,44	1,75
Cl ⁻	0,007	-	-
CaO livre	-	1,97	1,75

Fonte: YAZICI (2007)

Yazici (2007) produziu cinco diferentes misturas utilizando as matérias-primas citadas anteriormente. Estas misturas foram denominadas como: mistura normal (N), mistura normal com aumento no teor de água (NIW), mistura autonivelante com adição de aditivo superplastificante (policarboxilato) (SL), mistura normal com cura a vapor (SC) e, mistura autonivelante com adição de aditivo superplastificante (policarboxilato) e cura a vapor (SLSC). As proporções das misturas e algumas propriedades das misturas são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10: Proporções das misturas e algumas propriedades das misturas

Componente	N	NIW	SL	SC	SLSC
Gesso FGD (% , massa total de sólidos)	30	30	30	30	30
Cinza volante (% , massa total de sólidos)	30	30	30	30	30
Cinza pesada (% , massa total de sólidos)	30	30	30	30	30
Cimento (% , massa total de sólidos)	5	5	5	5	5
Cal hidratada (% , massa total de sólidos)	5	5	5	5	5
Água da mistura (% , massa total)	10,80	12,40	8,40	10,80	8,40
Relação água/aglomerante da mistura	0,15	0,17	0,12	0,15	0,12
Total da relação água ^a /aglomerante	0,35	0,40	0,31	0,35	0,31
Superplastificante (% , aglomerante)	-	-	0,86	-	0,86
Flow table (%)	110	128	-	110	-
Mini-slump flow (mm)	-	-	330	-	330

^aMistura de água mais conteúdo de água do gesso FGD.

Fonte: YAZICI (2007)

As amostras das misturas N, NIW e SL foram mantidas nos moldes por 24 horas, após a desmoldagem, as amostras foram mantidas em ambiente com temperatura e umidade relativa controlada ($T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ e $U = 60 \pm 10\%$). Porém, as amostras das misturas SC e SLSC foram mantidas por 3 horas em ambiente de laboratório e, expostas a cura a vapor ($T = 45^\circ\text{C}$) durante 24 horas. Após a cura a vapor, as amostras foram mantidas em ambiente de laboratório para resfriamento. Posteriormente, as amostras foram mantidas em ambiente com temperatura e umidade relativa controlada ($T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ e $U = 60 \pm 10\%$). Para definir a melhor temperatura de cura a vapor, Yazici (2007) realizou estudos preliminares e, concluiu que a cura a vapor com temperaturas superiores à 50°C causa fissuras nas superfícies das amostras.

Yazici (2007) destaca que a incorporação de aditivo superplastificante nas misturas melhorou as propriedades mecânicas. O mesmo autor, atribui este comportamento a redução da água de mistura e,

a uma dispersão mais homogênea do aglomerante. Também, as misturas autonivelantes (SL e SLSC) têm propriedades de autocompactação e nivelamento, o que significa que elas podem preencher os moldes sem vibração.

Yazici (2007), também avaliou a densidade, absorção de água e absorção de água por capilaridade em todas as misturas produzidas. O mesmo autor constatou que as densidades das amostras submetidas a cura a vapor e com adição de aditivo superplastificante aumentaram significativamente. Além disso, a absorção de água das amostras diminuiu com a cura a vapor (SC e SLSC) e adição de aditivo superplastificante (SL e SLSC).

Yazici (2007) também produziu blocos com as misturas SL (autonivelante com cura normal) e SC (normal com cura a vapor). O mesmo pesquisador verificou que os blocos apresentaram elevada resistência à compressão e, tem potencial para substituir os blocos cerâmicos, os quais, necessitam de um alto consumo de energia para sua produção.

De acordo com Yazici (2007), o novo compósito cimentício tem estabilidade de volume quando mantido em ar ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $UR = 60\%$), entretanto, apresenta elevada expansão e formação de fissuras quando exposto à água. Yazici (2007) atribui este comportamento ao elevado teor de gesso, teor de CaO livre da cinza volante e ataque de sulfato causado pelo gesso FGD. Porém, este problema pode ser superado por meio da utilização da cura a vapor em amostras em que a resistência a água é um fator importante para aplicações especiais.

Tzouvalas et al. (2004), com o objetivo de substituir o gesso natural por gesso FGD, como um alternativo retardador de pega, misturaram clínquer com gesso natural e/ou gesso FGD para produção de cimentos. A composição química, as formas de sulfato de cálcio, bem como a solubilidade a 25°C do gesso natural e do gesso FGD são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Composição química, formas de sulfato de cálcio e solubilidade do gesso natural e gesso FGD

Composição química	Gesso	Gesso FGD
SO ₃ (%)	43,41	42,19
SiO ₂ (%)	0,65	0,30
CO ₂ (%)	2,51	1,58
CaO (%)	32,40	33,40
R ₂ O ₃ (%)*	0,03	0,10
MgO (%)	0,92	0,10
CaSO ₄ .2H ₂ O (%)	90,97	87,96
CaSO ₄ (%)	1,87	2,17
Solubilidade (g/100 g H ₂ O)	0,260	0,273

* R₂O₃: F₂O₃+Al₂O₃

Fonte: TZOUVALAS et al. (2004)

Para determinar o teor ótimo de SO₃ nos cimentos com gesso natural ou gesso FGD, Tzouvalas et al. (2004) avaliaram a resistência a compressão e tempo de início de pega de cimentos produzidos com 4,0 a 7,5% de gesso natural ou gesso FGD e, com teor de SO₃ variando de 2,37 a 4,36%. De acordo com os mesmos autores, o percentual ótimo de SO₃ relacionado a melhor resistência à compressão é de 3,5% (adição de aproximadamente 6,5% de gesso) para cimentos com gesso natural ou gesso FGD. Além disso, os cimentos confeccionados com gesso natural e gesso FGD apresentaram resistência à compressão semelhante e, os cimentos com gesso FGD apresentaram atraso de até 1 hora no tempo de início de pega quando comparados aos cimentos com gesso natural.

Tzouvalas et al. (2004) baseados no teor ótimo de SO₃ de 3,5%, produziram cimentos com gesso natural e gesso FGD. As proporções das misturas de gesso natural/gesso FGD foram de 0:100, 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 100:0. Os cimentos foram produzidos com 93,22 a 93,5% de clínquer e 6,5 a 6,78% da mistura gesso natural/gesso FGD.

Tzouvalas et al. (2004) avaliaram a resistência a compressão e tempo de início de pega dos cimentos confeccionados com gesso natural e gesso FGD. Os autores constataram que os cimentos com diferentes proporções de gesso natural/gesso FGD apresentaram valores de resistência à compressão semelhantes.

Os mesmos autores também verificaram que os sulfatos de cálcio dihidratados de ambas origens, gesso natural ou gesso FGD, exibem um comportamento similar na resistência à compressão dos cimentos aos 28 dias, conforme apresentado na Figura 23. A resistência à compressão máxima foi atingida quando a razão entre o conteúdo de sulfato de cálcio dihidratado do gesso natural e do gesso FGD variou de 0,7 a 1,6.

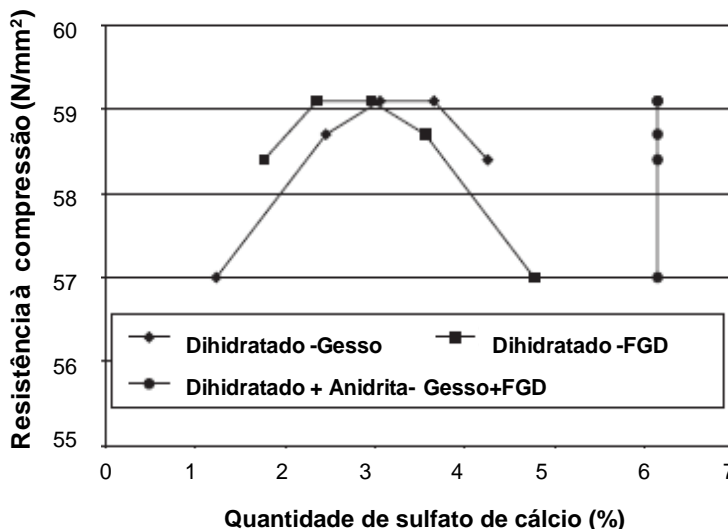


Figura 23– Resistência à compressão dos cimentos aos 28 dias *versus* conteúdo de dihidrato e anidrita de origens diferentes

Fonte: TZOUVALAS et al. (2004)

Tzouvalas et al. (2004), através dos resultados do ensaio de início de pega, concluíram que quanto maior o teor de gesso FGD nas misturas gesso natural/gesso FGD, maior o tempo de início de pega (115-170 min). Além disso, os mesmos autores verificaram que o tempo de pega dos cimentos aumenta à medida que sulfato de cálcio dihidratado do gesso natural é substituído por sulfato de cálcio dihidratado do gesso FGD. Tzouvalas et al. (2004) atribuem a diferença de reatividade dos gessos à diferença na morfologia e estrutura cristalina dos sulfatos de cálcio dihidratados. A estrutura do gesso natural é monoclinica e, o gesso FGD é cristalizado em hexágonos arredondados. Também, o gesso FGD apresenta maior solubilidade que o gesso natural (Tabela 8), o que prolonga início de pega e, contém um pequeno percentual de $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ que pode retardar ainda mais a pega do cimento.

Tzouvalas et al. (2004), com o objetivo de avaliar a desidratação do gesso durante o processo de moagem do gesso e clínquer, produziram cimentos em escala industrial com clínquer nas temperaturas de 130 a 250°C, filer calcário e gesso (100% de gesso natural ou 75% de gesso natural e 25% de gesso FGD). Os mesmos autores, verificaram o conteúdo de dihidrato, hemidrato e anidrita nos cimentos através do ensaio de

calorimetria diferencial de varredura (DSC) e, avaliaram a resistência a compressão e tempo de início de pega.

Tzouvalas et al. (2004) constataram que a presença de hemidrato e anidrita nos cimentos diminuiu o tempo de início de pega. Também, as diferentes quantidades de dihidrato, hemidrato e anidrita apresentaram diferença na resistência à compressão aos 28 dias, conforme apresentado na Figura 24. As maiores resistências à compressão foram atingidas nas amostras com maiores teores de hemidrato. Os pesquisadores concluíram que existe uma desidratação do gesso e formação do hemidrato quando o gesso é misturado com o clínquer em temperaturas de até 250°C e, apresenta comportamentos diferentes de resistência à compressão e tempo de pega, dependendo da composição química do retardador. Ainda, a conversão do dihidrato para hemidrato depende da temperatura do clínquer e da umidade relativa dentro do moinho.

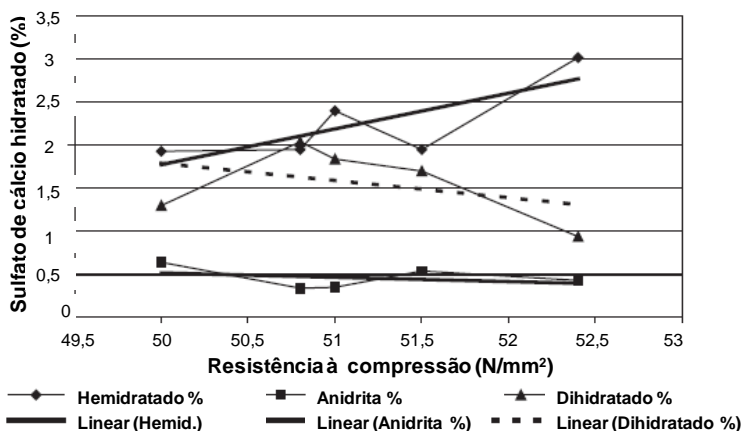


Figura 24— Resistência à compressão aos 28 dias dos cimentos produzidos em escala industrial *versus* teor de dihidratado, hemidrato e anidrita nos cimentos

Fonte: TZOUVALAS et al. (2004)

Guo e Shi (2008) investigaram a possibilidade de utilizar o gesso FGD misturado com pó de escória e cimento Portland para produção de argamassas e concretos. O pó de escória utilizado no estudo de Guo e Shi (2008) é composto principalmente de CaO (40,35%), SiO₂ (33,26%), Al₂O₃ (14,95%) e MgO (8,58%) e, o gesso FGD é composto principalmente de SO₃ (41,8%) e CaO (31,24%)

Os mesmos pesquisadores, a fim de determinar a melhor temperatura de tratamento térmico do gesso FGD, calcinaram o mesmo a

30, 200 e 400°C. As amostras de gesso FGD calcinadas em diferentes temperaturas foram misturadas com pó de escória e, o teor de SO_3 nas misturas escória/gesso FGD foi controlado em 1,5; 2,5 e 3,5%. As misturas de escória-gesso FGD foram misturadas com o cimento para produção de argamassas.

Guo e Shi (2008), após submeter as argamassas aos ensaios de resistência à flexão e compressão, verificaram que as amostras produzidas com gesso FGD calcinado à 200°C apresentaram maiores resistências e, definiram o teor ótimo de SO_3 em 3,5%. Guo e Shi (2008) destacam que a 200°C a principal composição do gesso FGD muda de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. O efeito do gesso FGD no cimento depende da velocidade de fornecimento de íons no processo de hidratação e, sulfato de cálcio hemidratado fornece íons mais rapidamente do que sulfato de cálcio dihidratado.

Guo e Shi (2008) após definição da melhor temperatura de tratamento térmico e teor de SO_3 , produziram pastas e argamassas substituindo o cimento por 25, 40 e 50% da mistura escória/gesso FGD e, substituindo o cimento por 25, 40 e 50% de escória. As pastas foram submetidas ao ensaio de início e fim de pega (Vicat), análise de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Nas argamassas, Guo e Shi (2008) realizaram os ensaios de resistência à flexão e compressão.

Por meio dos ensaios de difração de raios-X, Guo e Shi (2008) verificaram a presença de etringita nas pastas produzidas com 50% da mistura escória/gesso, mas não identificaram a presença de etringita nas pastas com substituição de 50% de escória aos 7 dias de hidratação.

Guo e Shi (2008) constataram que as argamassas produzidas com a mistura escória/gesso FGD apresentaram melhor resistência à flexão e compressão quando comparadas com as argamassas produzidas somente com escória. Além disso, as pastas produzidas com escória/gesso FGD apresentaram um maior tempo de início e fim de pega que aquelas produzidas somente com escória.

Guo e Shi (2008) também avaliaram o tempo de início e fim de pega, resistência à compressão e tração de pastas e concretos produzidos com 25% da mistura escória/gesso FGD com três aditivos diferentes: melamina, naftaleno e lignosulfonato. Guo e Shi (2008) concluíram que o aditivo lignosulfonato reduz o tempo de início de pega, mas aumenta o tempo de fim de pega. Segundo os mesmos autores, este fenômeno pode ser causado pela adsorção do gesso FGD. Com alta energia superficial, o gesso FGD é capaz de absorver o lignosulfonato e ser envolvido pelo mesmo. Conseqüentemente, a solubilidade do gesso FGD torna-se menor

e, portanto, não pode formar etringita retardando o tempo de pega até que o gesso seja liberado.

Guo e Shi (2008) ressaltam que as misturas de cimento Portland com gesso FGD/escória foram bem adaptadas aos aditivos melamina e naftaleno, mas não ao lignosulfonato.

Guan et al. (2009) avaliaram o calor de hidratação e compostos hidratados em pastas produzidas com gesso FGD e cimento aluminoso (CAC). As pastas foram confeccionadas com 5 a 60% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso. As composições químicas do gesso FGD e cimento aluminoso são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12: Composição química do gesso FGD e cimento aluminoso

Óxidos/Elementos	Composição química (% massa)	
	Gesso FGD	Cimento Aluminoso
CaO	31,76	34,00
SO ₃	43,87	-
SiO ₂	2,00	8,00
CO ₂	0,82	-
Al ₂ O ₃	0,25	51,00
F ₂ O ₃	0,10	1,90
MgO	0,03	1,20
K ₂ O	0,03	-
Na ₂ O	<0,01	-
TiO ₂	-	2,60

Fonte: GUAN et al. (2009)

Guan et al. (2009), através da análise das curvas de evolução de calor (Figura 25), verificaram que as pastas com 5 a 60% de gesso FGD apresentaram menor período de indução (aproximadamente 2 horas) quando comparadas com os períodos de indução das pastas produzidas somente com cimento aluminoso (5,9 horas). Além do pico gerado nos minutos iniciais de hidratação, Guan et al. (2009) constataram a presença de dois picos exotérmicos nas curvas de evolução de calor das pastas com 5 a 20% de gesso FGD. O segundo pico exotérmico não foi influenciado pela maior quantidade de gesso FGD, enquanto o terceiro pico foi deslocado para direita com o aumento do teor de gesso FGD.

De acordo com Guan et al. (2009), o segundo pico é associado a formação da etringita e o terceiro pico é atribuído a hidratação do cimento aluminoso quando o gesso FGD é consumido. As pastas produzidas com quantidades de gesso FGD superiores a 20% apresentaram curvas de evolução de calor semelhante e somente dois picos exotérmicos;

indicando que todo processo de hidratação foi controlado pela reação de formação da etringita.

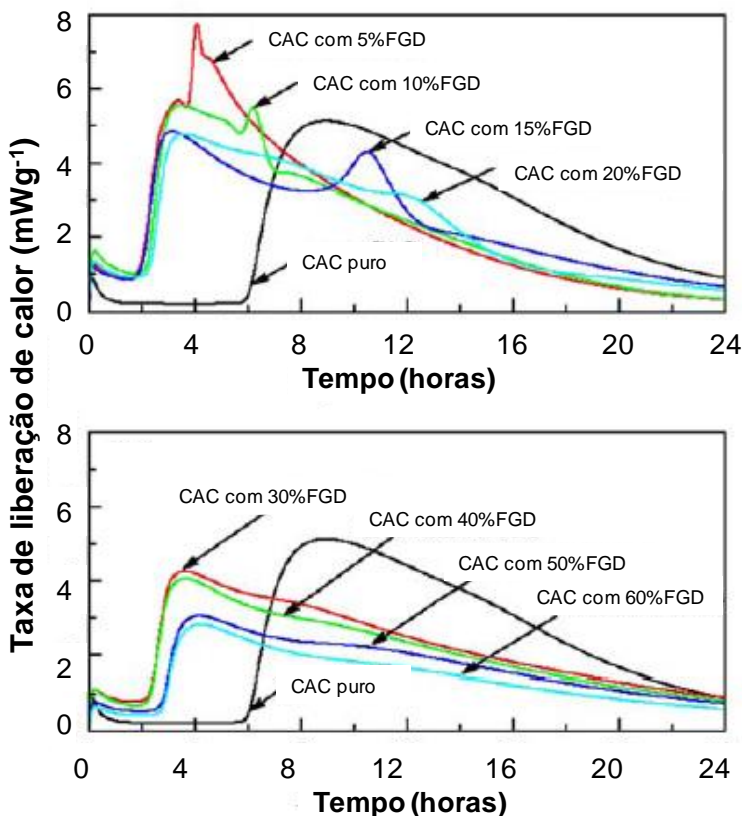


Figura 25– Curvas de evolução de calor ao longo do tempo das pastas com cimento aluminoso e gesso FGD

Fonte: GUAN et al. (2009)

Guan et al. (2009) constataram a presença de calcita, gelenita, aluminato monocálcico e CAH_{10} nas pastas produzidas sem gesso FGD e, calcita, gelenita, aluminato monocálcico e etringita nas pastas produzidas com 10% de gesso FGD.

Segundo os mesmos autores, os hidratos de etringita e gel AH_3 cobrem a superfície das partículas do cimento aluminoso nas pastas com gesso FGD, enquanto os hidratos CAH_{10} e gel AH_3 cobrem as partículas de cimento aluminoso puro. Estas camadas cobrem os grãos não hidratados e uma barreira física impede o contato entre a água e as

partículas de cimento. A camada de gel AH_3 integrada com pequenos cristais de etringita é muito mais permeável à água e mais fácil de romper pelo excesso de cristalização do que a camada de gel AH_3 juntamente com cristal de CAH_{10} . Então, as pastas com gesso FGD tem maior taxa de liberação de calor durante o período de indução e período de indução mais curto do que as pastas com cimento aluminoso puro.

Guan et al. (2009) destacam que o gesso FGD acelera a hidratação do cimento aluminoso devido a rápida formação de etringita. Além disso, a rápida formação da etringita e menor período de indução das pastas com gesso FGD faz as pastas apresentarem um menor tempo de início e fim de pega.

Lou et al. (2010), por meio dos ensaios de calorimetria e difração de raios-X, investigaram a influência do gesso FGD na hidratação de aglomerantes ternários produzidos com cimento aluminoso (CAC), cimento PLC (75% calcário e 25% de clínquer de cimento Portland) e gesso FGD. O cimento PLC é composto principalmente de CaO (55,80%), CO_2 (33,00%) e SiO_2 (5,10%). A composição química do gesso FGD e cimento aluminoso são apresentadas na Tabela 12.

Lou et al. (2010), a fim de encontrar a melhor composição química do aglomerante ternário, produziram 5 diferentes misturas variando o conteúdo de gesso FGD de 0 a 40% (Tabela 13).

Tabela 13: Composição dos aglomerantes ternários de cimento aluminoso, cimento PLC e gesso FGD

Componente	Mistura						
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Cimento Aluminoso	80	76	72	68	64	56	48
Gesso FGD	0	5	10	15	20	30	40
Cimento PLC	20	19	18	17	16	14	12

Fonte: LOU et al. (2010)

Lou et al. (2010) verificaram a presença de aluminato monocalcico, calcita, gelenita e CAH_{10} nas pastas produzidas sem gesso FGD e, aluminato monocalcico, calcita, gelenita e etringita nas pastas produzidas com 10% de gesso FGD, após período de hidratação de 24 horas (Figuras 26 e 27).

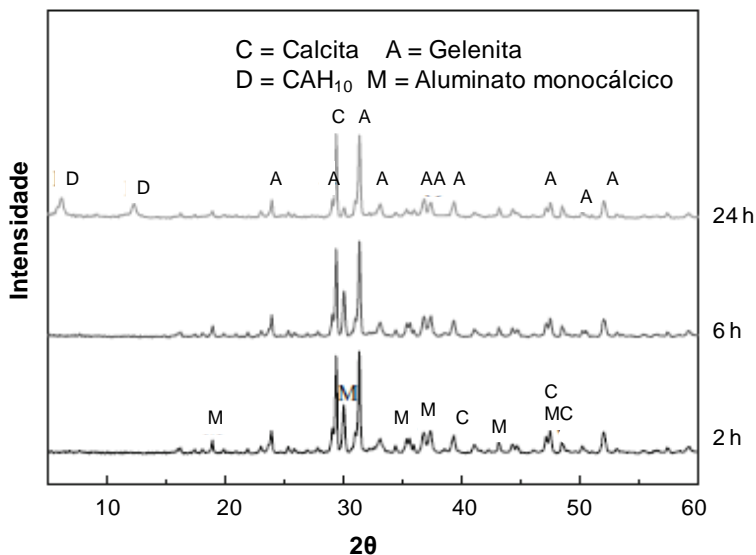


Figura 26– Difratomogramas das pastas produzidas com cimento aluminoso e cimento PLC

Fonte: LOU et al. (2010)

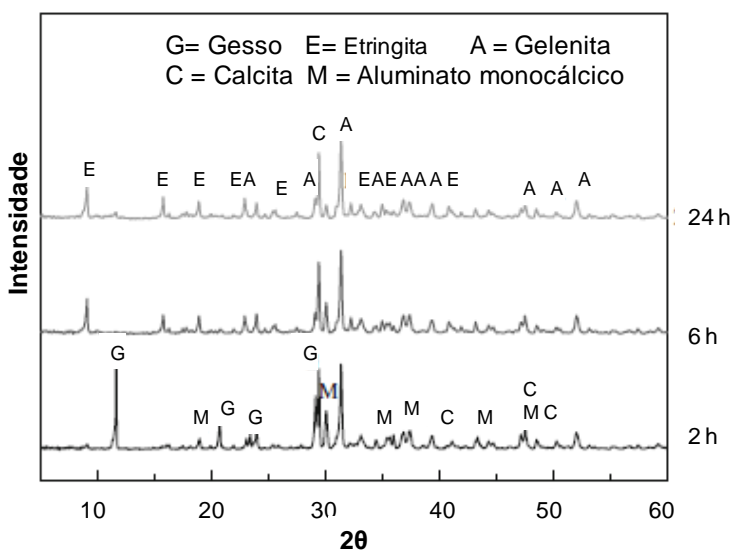
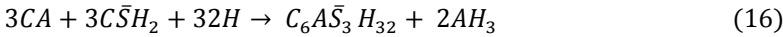


Figura 27– Difratomogramas das pastas produzidas com cimento aluminoso, cimento PLC e 10% de gesso FGD

Fonte: LOU et al. (2010)

Segundo Lou et al. (2010), a hidratação do CA ($C=CaO$, $A=Al_2O_3$) a $20^\circ C$ resulta no composto hidratado CAH_{10} , como apresentado na Equação (15). Entretanto, quando o gesso FGD é misturado, a etringita é diretamente formada (Equação 16).



Onde:

$$C = CaO;$$

$$A = Al_2O_3;$$

$$H = H_2O;$$

$$\bar{S} = SO_3.$$

Através do ensaio de calorimetria, Lou et al. (2010) obtiveram as curvas de evolução de calor ao longo do tempo de pastas produzidas com os aglomerantes ternários (Figura 28). O primeiro pico exotérmico aparece nos minutos iniciais seguido pelo período de indução. O período de indução da pasta sem gesso FGD é aproximadamente 2,2 horas. Os períodos de indução das pastas com 5 a 40% de gesso FGD aumentaram gradualmente de 2,0 à 2,8 horas. No período de indução, ocorreu uma diminuição na taxa de liberação de calor com o aumento do teor de gesso FGD.

Lou et al. (2010) observaram a presença de dois picos exotérmicos, além do primeiro, nas pastas contendo 5,10 e 15% de gesso FGD. Os mesmos autores atribuem o segundo pico exotérmico das pastas com 5, 10 e 15% de gesso FGD a reação de formação da etringita e, o terceiro pico a hidratação do cimento aluminoso quando o gesso FGD é consumido. Estes dados foram comprovados por Lou et al. (2010) através do ensaio de difração de raios-X, onde o gesso é consumido após 6 horas de hidratação.

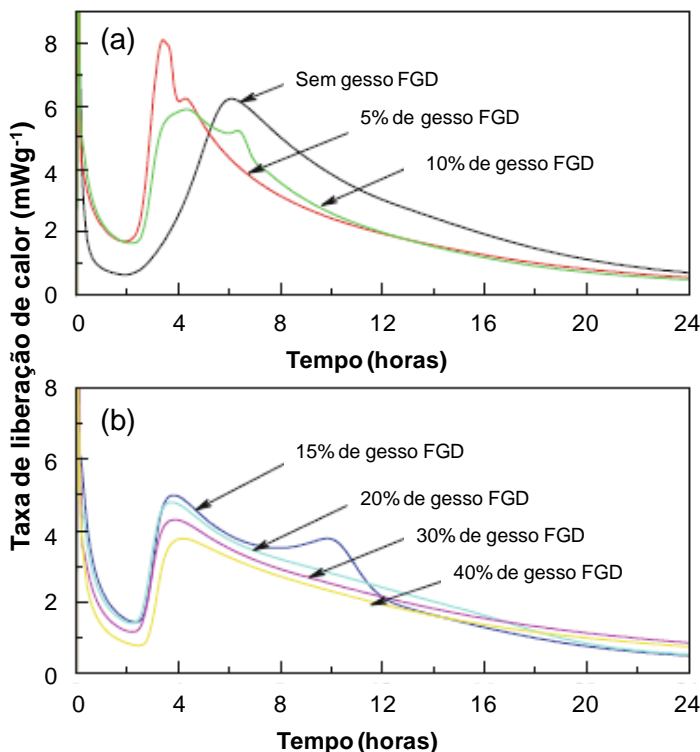


Figura 28– Curvas de evolução de calor ao longo do tempo dos aglomerantes ternários
 Fonte: LOU et al. (2010)

Lou et al. (2010) constataram que consumo do gesso FGD pode levar muito mais tempo quando a quantidade de gesso FGD aumenta de 5 para 15%, assim, deslocando o terceiro pico exotérmico para a direita. Além disso, todas as pastas com quantidades de gesso FGD superiores à 15% apresentaram as taxas de evolução de calor semelhantes e, as mesmas diminuíram gradualmente após o segundo pico exotérmico. Nas pastas com quantidades de gesso FGD superiores a 15%, todo o processo de hidratação é controlado pela reação de formação da etringita, assim o terceiro pico exotérmico não aparece. Ainda, a diminuição da taxa máxima de liberação de calor com o aumento do gesso FGD é atribuída ao decréscimo do cimento aluminoso ou ao efeito de diluição excessiva do gesso FGD.

Matschei et al. (2005) investigaram a possibilidade da produção de cimento supersulfatado com gesso FGD. O cimento foi produzido com 84% de escória de alto-forno, 15% de gesso FGD e 1% de cimento Portland. A escória utilizada no estudo de Matschei et al. (2005) é composta principalmente de CaO (40,4%), SiO₂ (35,8%), Al₂O₃ (12,1%) e Mg (7,3%).

Matschei et al. (2005), por meio de análise de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura em pastas produzidas com o novo cimento supersulfatado, constataram a presença de etringita e silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) como os principais produtos de hidratação. Também, através do ensaio de calorimetria, Matschei et al. (2005) verificaram que a quantidade de calor liberado das pastas produzidas com cimento supersulfatado após 28 dias de hidratação é baixa (125 J/g).

Além disso, Matschei et al. (2005), produziram argamassas com o novo cimento supersulfatado e com cimento sem adição de gesso FGD (99% de escória e 1% cimento Portland) para avaliar a resistência à compressão e flexão. Os mesmos pesquisadores, concluíram que as argamassas produzidas com cimento sem adição de gesso FGD apresentaram menor resistência à compressão e flexão aos 28 dias.

2.6 APLICAÇÃO DA LAMA VERMELHA E GESSO EM MATRIZ CIMENTÍCIA

Duvallet et al. (2009) produziram cimento sulfoaluminoso com aluminoferrita de cálcio utilizando cinza volante, cinza pesada de leito fluidizado (sulfocalcítica), cal hidratada, bauxita, lama vermelha e gesso FGD. A bauxita foi substituída parcialmente por lama vermelha e, o gesso natural foi substituído totalmente por gesso FGD. As composições químicas das matérias-primas utilizadas na produção dos clínqueres são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14: Composições químicas das matérias-primas utilizadas na produção dos clínques

Matéria-prima	SiO₂	Al₂O₃	F₂O₃	CaO	MgO	SO₃	Na₂O	K₂O
Lama vermelha	9,89	15,03	40,49	6,76	0,22	0,38	1,65	0,20
Bauxita	7,66	56,84	3,79	0,20	0,13	1,14	0,01	0,02
Cinza pesada	12,77	5,25	3,15	48,23	2,47	27,83	0,05	0,36
Cal hidratada	3,86	1,57	0,46	68,98	2,08	0,15	0,12	0,09
Cinza volante	57,44	29,97	4,94	1,09	0,79	0,11	0,15	2,73

Fonte: Adaptado de DUVALLET et al. (2009)

Duvallet et al. (2009) confeccionaram três clínques com diferentes proporções de cal hidratada, bauxita, lama vermelha, cinza volante e cinza pesada de leito fluidizado. Posteriormente, os clínques foram calcinados a 1250°C.

Inicialmente, Duvallet et al. (2009) utilizaram a equação de Bogue modificada para estimar as proporções das fases minerais dos clínques. Também, os mesmos pesquisadores, realizaram experimentos preliminares de forma a otimizar a composição das fases. As composições e as proporções das fases minerais dos clínques são apresentadas na Tabela 15. Para produzir os cimentos, Duvallet et al. (2009) moeram os clínques com diferentes proporções de gesso FGD (0-30%).

Tabela 15: Composições químicas dos clínques (%massa) e proporções das fases minerais

Clínquer	Cal	Bauxita	Lama	Cinza Volante	Cinza Pesada	Proporção das Fases Minerais
CSFAB#1	40,80	7,80	38,10	0,00	13,30	C ₄ AF> C ₂ S > C ₄ A ₃ 'S
CSFAB#2	47,92	0,00	33,33	7,29	11,46	C ₄ AF≈ C ₂ S > C ₄ A ₃ 'S
CSFAB#3	40,44	27,78	14,89	0,00	16,89	C ₄ A ₃ 'S> C ₄ AF> C ₂ S

Fonte: Adaptado de DUVALLET et al. (2009)

Duvallet et al. (2009) avaliaram a resistência à compressão das argamassas produzidas com os novos cimentos e constataram que as argamassas produzidas com os cimentos CSFAB#1 e CSFAB#2 com adição de 10 e 20% de gesso FGD apresentaram resistências à compressão

menores quando comparadas com as resistências das argamassas produzidas sem gesso FGD.

Nas argamassas com cimento CSFAB#3, o percentual de 10% de gesso FGD não foi suficiente para prevenir a rápida pega durante a preparação das argamassas. Duvallet et al. (2009) verificaram que a adição de 20 e 30% de gesso FGD nos cimentos CSFAB#3 aumentou a resistência à compressão e controlou a rápida pega. Entretanto, as argamassas produzidas com o cimento CSFAB#3 (40,44% de cal hidratada, 27,78% de bauxita, 16,89% cinza pesada de leito fluidizado, 14,89% de lama vermelha e 30% de gesso FGD) apresentaram maior resistência à compressão quando comparadas com a resistência das outras argamassas.

Duvallet et al. (2009) destacam que as argamassas produzidas com os clínqueres com maior quantidade de yelimita ($C_4A_3'S$) apresentaram maior resistência, enquanto as argamassas produzidas com os clínqueres com pequena quantidade de yelimita apresentaram baixa resistência à compressão.

Duvallet et al. (2009), baseados nos resultados de resistência à compressão das argamassas, produziram pastas com cimento CSFAB#3 sem adição de gesso FGD e com adição 30 % de gesso FGD. Também, Duvallet et al. (2009) investigaram os compostos hidratados nestas pastas utilizando os ensaios de difração de raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura.

Os difratogramas das pastas produzidas com cimento CSFAB#3 com 30% de gesso FGD e cimento CSFAB#3 sem adição de gesso FGD são apresentados na Figura 29. Duvallet et al. (2009) constataram que a etringita é formada rapidamente nas pastas com 30% de gesso FGD, devido a reação da yelimita ($C_4A_3'S$) com gesso e água. Ao longo da hidratação das pastas, o conteúdo de etringita aumenta, yelimita e gipsita diminuem; após aproximadamente 21 dias de cura, somente um pequeno pico de gipsita foi detectado, enquanto uma quantidade substancial de yelimita permanece. Porém, nas pastas produzidas com o cimento CSFAB#3 sem adição de gesso FGD, a maioria da yelimita permanece, a etringita não foi formada e óxido de alumínio de cálcio carbonato hidratado ($C_4AC_{0,5}H_{12}$) foi detectado.

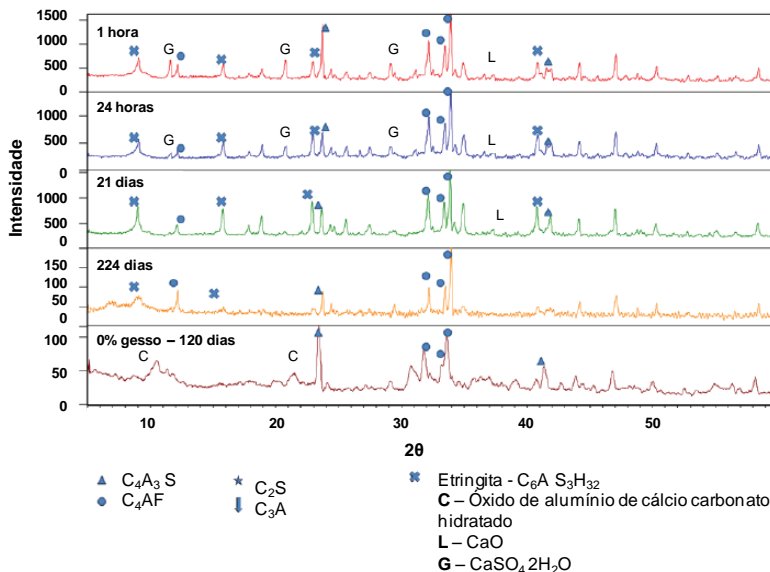


Figura 29– Difratomogramas das pastas produzidas com cimento CSFAB#3 e 30% de gesso FGD e cimento CSFAB#3 sem adição de gesso FGD

Fonte: DUVALLET et al. (2009)

A imagem de microscopia eletrônica de varredura (Figura 30) confirma a presença abundante de etringita nas pastas produzidas com cimento CSFAB#3 e 30% de gesso FGD (DUVALLET et al., 2009).

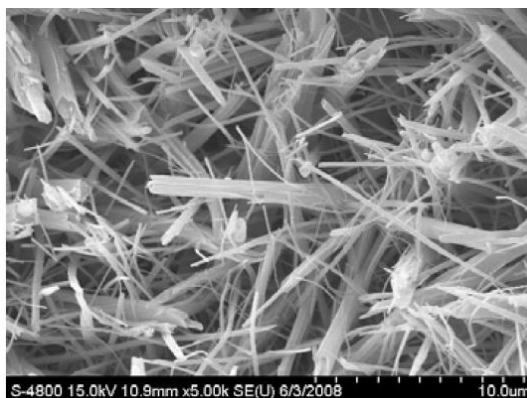


Figura 30– Microscopia eletrônica de varredura aos 28 dias da pasta produzida com cimento CSFAB#3 e 30% de gesso FGD

Fonte: DUVALLET et al. (2009)

Duvallet et al. (2009), por meio da análise termogravimétrica, também confirmaram a presença de etringita nas pastas produzidas com cimento CSFAB#3 e 30% de gesso FGD (Figura 31). Os termogramas mostram uma perda de massa endotérmica correspondente a desidratação da etringita a 150°C. Após 1 hora de hidratação, um pico endotérmico referente a desidratação do gesso aparece a 160°C. Segundo os mesmos autores, o pico correspondente ao gesso diminui com o aumento do tempo de cura, indicando que a formação da etringita consumiu quase todo o gesso.

Além disso, Duvallet et al. (2009) identificaram um pico endotérmico a 280°C correspondente a desidroxilação da gibbsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$ e, destacam que a presença de gibbsita é proveniente da reação da yelimita ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$), gesso e água; a qual forma etringita e hidróxido de alumínio. Após 21 dias, um pico endotérmico aproximadamente a 200 °C correspondente a fase AFm foi detectado.

Duvallet et al. (2009) constataram que o pico de etringita aumentou com o maior tempo de hidratação e deslocou para maiores temperaturas. Os pesquisadores explicam que isto ocorre devido a etringita tornar-se mais densa e mais estável, assim, reduzindo a taxa de desidratação.

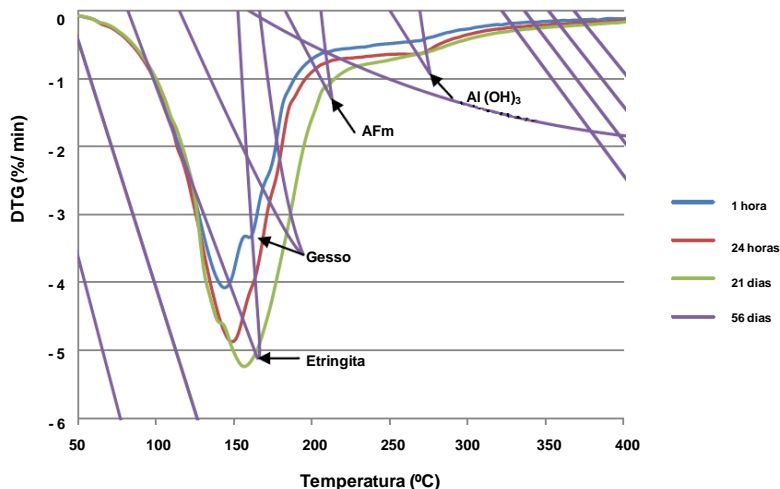


Figura 31– Termogramas das pastas produzidas com cimento CSFAB#3 e 30% de gesso FGD

Fonte: DUVALLET et al. (2009)

Manfroï et al. (2010), também detectaram a presença de etringita, fase Afm, silicato de cálcio hidratado (CSH) e gibbsita em pastas

produzidas com 5 e 15% de lama vermelha em substituição ao cimento CII-F-32. A Tabela 16 apresenta as composições químicas das lamas vermelhas secas e calcinadas utilizadas na produção das pastas.

Tabela 16: Composições químicas da lama vermelha seca e calcinada

Amostra	Óxidos (%)				
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
LV- 105 °C	32,220	23,977	21,904	9,321	3,697
LV- 600°C	28,948	19,528	18,362	9,014	3,058
LV- 700°C	28,639	19,033	18,496	9,469	3,016
LV- 800°C	28,651	18,882	18,693	9,708	2,955
LV- 900°C	29,645	18,924	18,248	8,912	3,028

Fonte: MANFROI et al. (2010)

Para a investigação dos compostos hidratados, Manfroi et al. (2010) utilizaram as técnicas de análise térmica diferencial e difração de raios-X. Os mesmos autores, verificaram que as pastas produzidas com lama vermelha calcinada a 600 e 900°C e as pastas de referência apresentaram os mesmos produtos de hidratação: a etringita (E) e a portlandita (CH). A Figura 32 apresenta os difratogramas das pastas produzidas com 15% de lama vermelha calcinada a 600°C nas idades de 3, 7 e 28 dias. A presença de calcita (C) nas pastas provém da composição química da lama vermelha e do tipo de cimento utilizado (CII-F-32), o qual é composto por 6 a 10% de fíler calcário.

Manfroi et al. (2010), por meio do ensaio de análise térmica diferencial, constataram a formação do silicato de cálcio hidratado (CSH) e, a existência de um novo composto hidratado, a fase AFm e também, possivelmente gel CAH (Figura 33), que de fato não existem nas pastas de referência (somente cimento), estes últimos resultantes das reações pozolânicas dos compostos aluminosos da lama com os compostos do cimento. Manfroi et al. (2010) atribuem a presença da fase AFm e gel CAH nas pastas a maior quantidade de lama vermelha adicionada e, conseqüentemente, um maior teor de F₂O₃ e Al₂O₃ disponível para a formação da fase AFm e gel CAH.

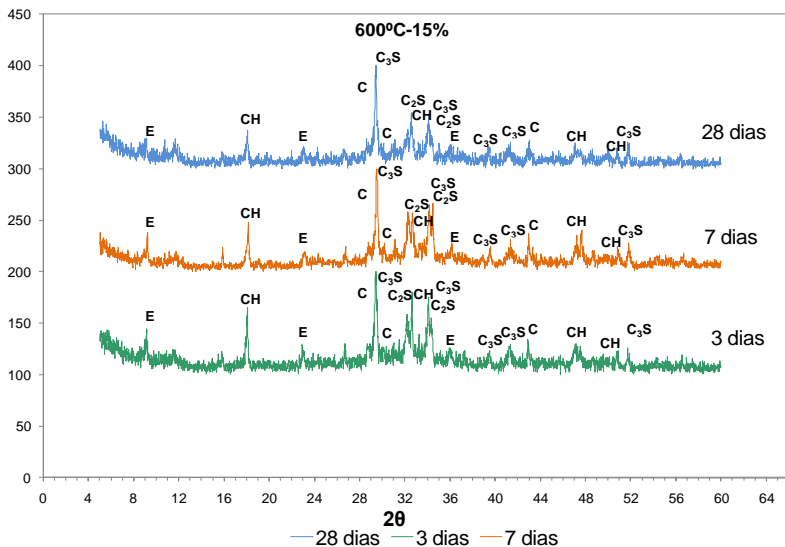


Figura 32- Difratomogramas das pastas com 15% de lama calcinada a 600°C

Fonte: MANFROI et al. (2010)

Segundo Manfroí et al. (2010), a presença do pico pequeno a 300°C, nas pastas produzidas com lama vermelha seca e calcinada a 600, 700 e 800°C é correspondente a presença residual da gibbsita. O pico entre 500 e 600°C é associado à portlandita (CH).

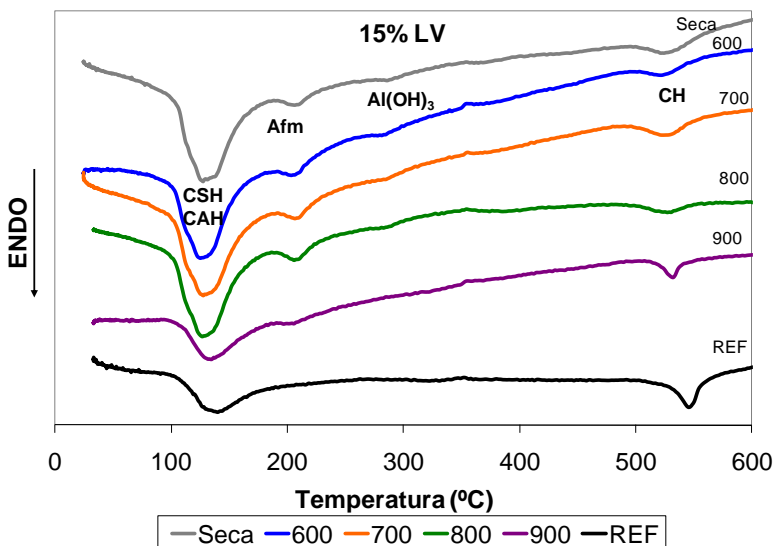


Figura 33- Termogramas das pastas produzidas com 15% de lama vermelha e da pasta referência

Fonte: MANFROI et al. (2010)

Também, Singh et al. (1996) utilizaram a lama vermelha para produção de novos cimentos. Os mesmos autores, produziram três variedades de cimentos, nomeados como: (a) aluminoferrita (C_4AF) - belita (βC_2S) através de misturas contendo cal, lama vermelha, cinzas volantes e bauxita (b) aluminoferrita - ferrita (C_2F)-aluminatos (C_3A e $C_{12}A_7$) utilizando cal, lama vermelha e bauxita e, (c) sulfoaluminato aluminoferrita – ferrita (C_4A_3S) utilizando cal, lama vermelha, bauxita e gesso. As composições químicas das matérias-primas utilizadas na produção dos cimentos são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17: Composições químicas (%) das matérias-primas utilizadas na produção dos cimentos

	Cal	Gesso	Lama Vermelha	Bauxita	Cinza Volante
F ₂ O ₃	0,65	0,13	33,10	16,50	3,70
Al ₂ O ₃	0,65	0,07	18,20	48,00	37,80
SiO ₂	1,00	0,89	8,80	3,00	45,60
CaO	67,13	37,41	2,70	0,50	5,35
TiO ₂	-	-	19,60	8,50	-
Na ₂ O	-	0,27	5,80	-	-
SO ₃	-	53,35	-	-	-

Fonte: SINGH et al. (1996)

Singh et al. (1996) após realização das misturas das matérias-primas, moeram as amostras em moinho de bolas. Das misturas resultantes produziram pastas, cubos com arestas de dimensões de 5 cm. A fim de encontrar a correta composição química, conjuntos de cinco séries foram calcinadas à 1250 °C durante duas horas (Tabela 18).

Tabela 18: Composições (%) das diferentes misturas calcinadas à 1250 °C (2 horas)

	Cal	Gesso	Lama	Bauxita	Cinza volante
Série A	65,0	-	0 - 35,0	-	35,0 - 0
Série B	50,0	-	5,0 - 50,0	45,0 - 0	-
Série C	47,5	7,5	0 - 45,0	45,0 - 0	-
Série D	50,0	25,0	0 - 25,0	-	25,0 - 0
Série E	35,0	10,0	5,0 - 30,0	45,0 - 20,0	5,0

Fonte: SINGH et al. (1996)

Singh et al. (1996) verificaram que é possível preparar cimentos com resistências aos 28 dias semelhantes ou superiores à do cimento Portland comum utilizando como matérias-primas, misturas contendo cal + lama vermelha + bauxita ou gesso + cal + lama vermelha + bauxita e, não é possível produzir cimentos com resistências tão boas como as do cimento Portland comum de quaisquer misturas de matérias-primas contendo cinzas volantes. Os autores comentam que o aumento da resistência é atribuído a formação de C₄AF, C₃A e C₁₂A₇, no caso dos cimentos fabricados a partir de cal, lama vermelha e bauxita e, C₄AF, C₄A₃'S, C₃A nos cimentos produzidos com cal, lama vermelha, bauxita e gesso.

Singh et al. (1996) verificaram que a resistência à compressão dos cimentos produzidos com cal, lama vermelha, bauxita e gesso

aumentaram com o acréscimo de lama vermelha (Figura 34). Também, Singh et al. (1996), por meio de análise de difração de raios-X, constataram a presença de etringita ($C_3A \cdot 3C \cdot S \cdot 32H$) e hidrogranada ($C_3(A,F)H_6$) no cimento hidratado e, atribuem o desenvolvimento da resistência à compressão a formação destes compostos.

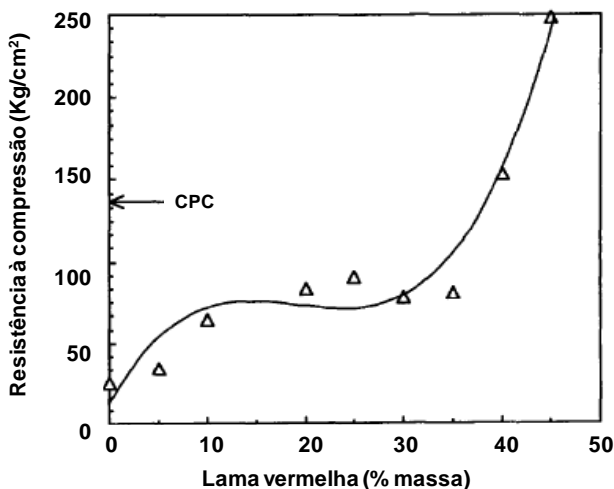


Figura 34– Efeito da quantidade de lama vermelha na resistência à compressão dos cimentos aos 28 dias

Fonte: SINGH et al. (1996)

Wang et al. (2013) valorizaram os resíduos gesso FGD e lama vermelha como matérias-primas do clínquer de cimento sulfoaluminoso. Os mesmos pesquisadores utilizaram o gesso FGD como fonte de sulfato em substituição ao gesso natural e a lama vermelha devido a mesma apresentar os elementos silício, alumínio, ferro e cálcio em sua composição química. O calcário e a bauxita também foram utilizados como fonte de cálcio e alumínio, respectivamente. As composições químicas do gesso FGD, lama vermelha, calcário e bauxita são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19: Composição química das matérias-primas (% massa)

Amostra	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂
Gesso FGD	41,55	2,86	1,8	0,47	-	51,02	-
Lama vermelha	32,94	12,92	12,17	11,66	0,42	0,12	2,74
Bauxita	2,27	16,58	57,08	4,8	0,22	-	3,05
Calcário	53,52	1,49	0,56	1,01	0,04	-	-

Fonte: Adaptado de WANG et al. (2013)

Wang et al. (2013) produziram três misturas diferentes de clínquer de cimento sulfoaluminoso, conforme apresentado na Tabela 20. As amostras foram calcinadas a 1300 °C.

Tabela 20: Proporção das matérias-primas (% massa)

Amostra	Gesso FGD	Lama vermelha	Bauxita	Calcário
1	12,12	78,61	0,0	9,27
2	15,14	63,84	6,38	14,64
3	15,18	55,67	11,14	18,01

Fonte: WANG et al. (2013)

Wang et al. (2013) verificaram por meio da análise de difratometria de raios-X que os três clínqueres de cimento sulfoaluminoso apresentavam em sua composição mineralógica sulfoaluminato de cálcio, β -silicato dicálcico e ferrita de cálcio como principais minerais. Também identificaram algumas fases com intensidade dos picos menores, incluindo o titanato de cálcio, sulfato de cálcio e gehlenita. A Figura 35 apresenta o difratograma da amostra 3 de clínquer.

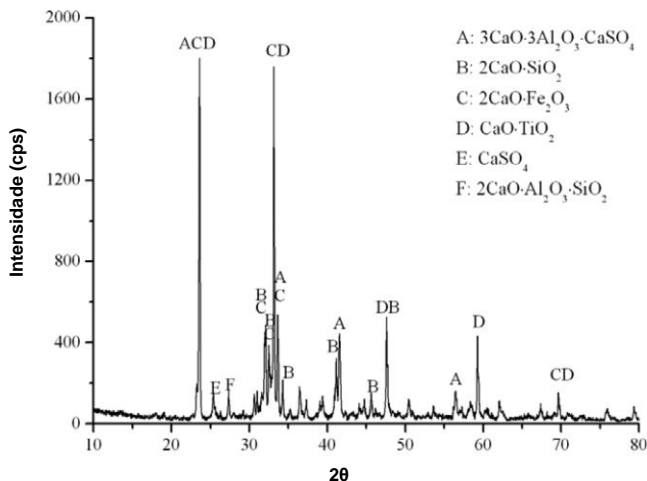


Figura 35 – Difratoograma da amostra 3 de clínquer

Fonte: WANG et al. (2013)

Wang et al. (2013) destacam que as principais fases mineralógicas dos três clínqueres são semelhantes as fases do cimento sulfoaluminoso, no qual, o sulfoaluminato de cálcio ($3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$) e o silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) geralmente são predominantes. Além disso, os mesmos autores ressaltam que os três clínqueres poderiam ser classificados dentro da categoria dos cimentos sulfoaluminosos com alto teor de ferro, isto em virtude do alto teor de ferrita de cálcio em sua composição mineralógica. Ainda, Wang et al. (2013) verificaram que os três clínqueres apresentaram excelentes resultados de resistência à compressão, atingindo valores de resistência à compressão aos 28 dias entre 41,9 a 61,3 MPa.

Yang e Xiao (2008), com objetivo de produzir tijolos sem empregar calcinação, realizaram a mistura de lama vermelha, cinza volante, cal, gesso, cimento Portland e areia. As composições químicas da cinza volante, cal, gesso e areia são apresentadas na Tabela 21. A lama vermelha chinesa utilizada no estudo de Yang e Xiao (2008) é proveniente do processo de calcinação da bauxita e, é composta principalmente de CaO (33,20- 36,40%), SiO_2 (16,11- 20,12%), F_2O_3 (7,38-10,88%) e Al_2O_3 (8,30- 9,00%).

Tabela 21: Composições químicas (%) das matérias-primas utilizadas na produção dos tijolos

Constituinte	Cinza volante	Cal	Gesso	Areia
SiO ₂	46,08	6,73	11,25	97,40
Al ₂ O ₃	27,00	0,50	-	-
F ₂ O ₃	8,70	0,65	-	-
CaO	1,60	65,60	31,21	2,24
MgO	0,57	3,32	4,26	-
TiO ₂	1,06	-	-	-
SO ₃	0,92	-	36,12	-
K ₂ O+ Na ₂ O	1,65	-	-	-

Fonte: YANG, XIAO (2008)

Yang e Xiao (2008) produziram tijolos com diferentes teores de lama vermelha, cinza volante, cal, gesso e areia e, realizaram a cura dos mesmos em condições ambiente. Os mesmos autores, por meio de ensaios de resistência à compressão, concluíram que a faixa de proporção ótima de matéria-prima para produção dos tijolos foi de 25 a 40% de lama vermelha, 18 a 28% de cinza volante, 30 a 35% de areia, 8 a 10% de cal, 1 a 3% de gesso e aproximadamente 1% de cimento Portland.

Yang e Xiao (2008), mediante a análise de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, investigaram a microestrutura dos tijolos produzidos com 32% de lama vermelha, 24% de cinza volante, 30% de areia, 10% de cal, 3% de gesso e 1% de cimento Portland. O CSH gel e a etringita foram os principais produtos de hidratação identificados, os quais, contribuíram para melhor resistência à compressão dos tijolos.

De acordo com Yang e Xiao (2008), o CSH gel é o produto hidratado do C₂S da lama vermelha e do cimento Portland, também, CSH gel pode ser formado a partir da cinza volante com a ativação de cal. Também, os mesmos autores ressaltam que a etringita é um possível produto hidratado da lama vermelha e cinza volante com a ativação do gesso.

Zhang et al. (2009) produziram um novo aglomerante utilizando como principais matérias-primas a ganga de carvão e a lama vermelha proveniente do método de calcinação da bauxita (maiores quantidades de CaO e SiO₂). A lama vermelha e a ganga de carvão foram misturadas com uma proporção de 3:2 e uma relação água/sólido de 0,30. As misturas de lama vermelha e ganga de carvão foram moldadas na forma de pequenas esferas, secas à 110°C, calcinadas à 600°C durante 2 horas e moídas.

Posteriormente, 50% da mistura lama vermelha-ganga de carvão foi misturada com 24% de escória de alto-forno, 20% de clínquer e 6% de gesso. As composições químicas das matérias-primas utilizadas na produção do aglomerante são apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22: Composições químicas (%) da lama vermelha, ganga de carvão, escória e clínquer

Óxidos	Lama vermelha	Ganga de carvão	Escória	Clínquer
SiO ₂	17,78	49,41	33,59	21,94
Al ₂ O ₃	6,27	21,32	14,37	5,27
CaO	37,52	2,52	38,32	66,09
F ₂ O ₃	12,32	6,02	1,11	2,96
Na ₂ O	2,75	1,44	0,18	0,30
K ₂ O	0,46	2,85	0,11	0,70
MgO	1,15	1,56	8,43	0,88
TiO ₂	3,27	0,94	0,85	-
SO ₃	0,49	0,65	2,26	0,31

Fonte: Adaptado de ZHANG et al. (2009)

Segundo Zhang et al. (2009), o método de calcinação melhora a atividade da ganga de carvão, entretanto, outro melhor método para aumentar a atividade é adicionar CaO no processo de calcinação. Como a calcinação da bauxita exige a adição de quantidades de calcário, resultando em um elevado teor de óxido de cálcio na lama vermelha, a lama pode ser adicionada durante a calcinação da ganga de carvão aumentando a capacidade cimentícia da mesma.

Zhang et al. (2009), por meio dos ensaios difração de raios-X, análise térmica diferencial e microscopia eletrônica de varredura, investigaram os produtos de hidratação em pastas produzidas com o novo aglomerante. Zhang et al. (2009) constataram que a etringita, hidróxido de cálcio e CSH gel foram os principais produtos de hidratação formados.

Além disso, Zhang et al. (2009), verificaram que as argamassas produzidas com o novo aglomerante apresentaram resistência à compressão e tração na flexão aos 3 dias de idade superiores (23,2 e 6,95 MPa, respectivamente) as resistências das argamassas de referência (14,5 e 3,4 MPa, respectivamente), produzidas somente com cimento Portland comum. Os mesmos pesquisadores, atribuem o desenvolvimento da resistência à flexão e à compressão das argamassas à formação da etringita e CSH gel.

Zhang et al. (2011) avaliaram a viabilidade da mistura de lama vermelha com clínquer, gesso, escória de alto-forno, cinza volante e agente composto para uso como aglomerante.

A lama vermelha utilizada no estudo de Zhang et al. (2011) é proveniente do método de calcinação da bauxita e, para produção do material cimentício foi calcinada à 600°C durante 3 horas. O gesso utilizado é um produto industrial ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 40% SO_3). O agente composto foi formado por Na_2SO_4 e NaCl e na proporção de 7:3 para melhorar as propriedades mecânicas dos materiais produzidos com o novo aglomerante. As composições químicas das matérias-primas utilizadas na produção do aglomerante são apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23: Composições químicas (%) da lama vermelha, escória, cinza volante e clínquer

Óxidos	Lama vermelha	Escória	Cinza volante	Clínquer
SiO_2	18,00	33,59	51,22	21,94
Al_2O_3	6,31	14,37	36,40	5,27
CaO	35,09	38,32	2,64	66,09
F_2O_3	12,38	1,11	3,65	2,96
Na_2O	2,71	0,18	0,13	0,30
K_2O	0,45	0,11	0,82	0,70
MgO	1,13	8,43	0,42	0,88
TiO_2	3,32	0,85	1,62	
SO_3	0,54	2,26	0,31	-
Cr_2O_3	0,11	0,05	0,05	0,31

Fonte: Adaptado de ZHANG et al. (2011)

Para avaliar a resistência à compressão do aglomerante, Zhang et al. (2011) produziram argamassas com relação água/cimento 0,5 e traço 1:3. As argamassas produzidas com 30% de lama vermelha, 21% de escória, 10% de cinza volante, 30% de clínquer, 8% de gesso e 1% de agente composto apresentaram os melhores resultados de resistência à compressão (49,5 MPa aos 28 dias). O novo cimento é composto principalmente de CaO (41,44%), SiO_2 (26,65%), Al_2O_3 (11,19%) e F_2O_3 (7,67%).

Zhang et al. (2011) ressaltam que apesar do teor de gesso utilizado na produção do novo aglomerante ser de 8%, a expansão de 1,9 mm, determinada pelo método de Le Chatelier, não excedeu o valor limite de expansão estabelecido na normalização chinesa.

Zhang et al. (2011) investigaram os produtos de hidratação em pastas produzidas com o novo aglomerante por meio dos ensaios de

difração de raios-X, espectrometria de infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura. Zhang et al. (2011) detectaram que a etringita e gel CSH foram os produtos de hidratação predominantes nas pastas e, os principais responsáveis pelo desenvolvimento da resistência à compressão.

Zhang et al. (2011) destacam que a lama vermelha calcinada à 600°C tem a fase CaSiO_2 mal cristalizada e, quando hidratada pode formar gel CSH. Além disso, como um material alcalino contendo aproximadamente 3% de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, a lama vermelha pode fornecer um adequado ambiente alcalino e, quando combinada com clínquer pode ativar a escória e cinza volante, resultando na formação do gel CSH com estrutura reticulada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi executado conforme quatro principais eixos estruturantes. O fluxograma da Figura 36 apresenta as principais etapas metodológicas utilizadas no desenvolvimento da pesquisa experimental:

- 1) Caracterização das matérias-primas, cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada, tendo em vista o uso destes materiais para produção de aglomerantes ecoeficientes capazes de encapsular os metais pesados da lama vermelha. Nesta etapa foram determinadas as características físico-químicas, mineralógicas e microestruturais das matérias-primas e realizada a avaliação ambiental (lixiviação, solubilização) das mesmas.
- 2) Estudo de dosagem dos aglomerantes em pastas para definir a melhor proporção das matérias-primas dos aglomerantes ecoeficientes para formação da etringita. Além disso, nesta etapa foi definida a relação água/aglomerante (a/agl.) das pastas, o teor e o tipo dos aditivos plastificantes e retardadores compatíveis com os novos aglomerantes propostos.
- 3) Estudo de dosagem dos aglomerantes em argamassas. Definição da relação a/agl. e teor de aditivo hiperplastificante das argamassas e, simultaneamente a determinação do teor máximo de gesso FGD e cinza pesada em função da trabalhabilidade das argamassas.
- 4) Avaliação da ecocompatibilidade dos novos aglomerantes por meio da produção de argamassas e, avaliação das suas propriedades no estado fresco e endurecido. Avaliação do encapsulamento dos metais pesados em argamassas. Com o propósito de avaliar o potencial da etringita e da cinza pesada na retenção dos metais pesados da lama vermelha, as argamassas foram submetidas ao ensaio de lixiviação (NEN 7375, 2004).

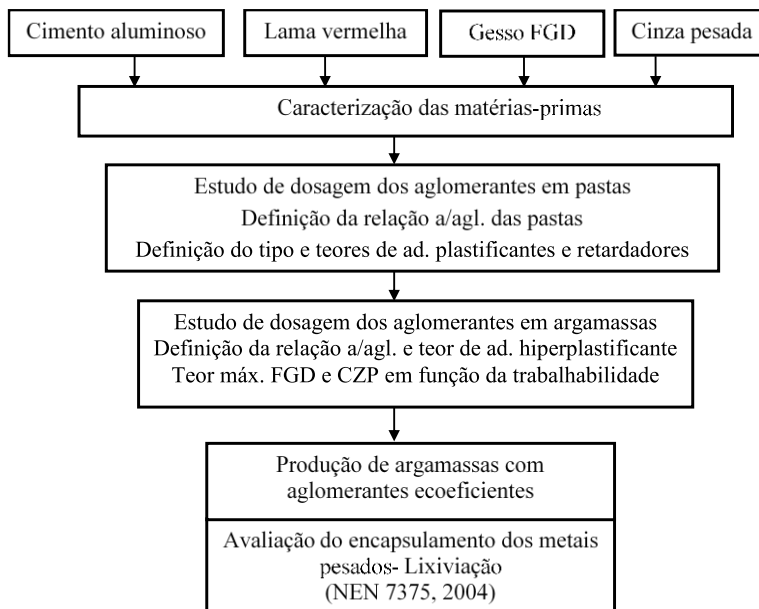


Figura 36- Fluxograma das principais etapas metodológicas

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Cimento

Para a produção das pastas e argamassas foi utilizado cimento aluminoso tipo *Fondu* da Lafarge.

3.2.2 Areia

As argamassas foram confeccionadas com areia padrão nas dimensões de 1,2; 0,6; 0,60; 0,30 e 0,15mm, normalizada pelo IPT.

3.2.3 Lama vermelha

A lama vermelha utilizada neste estudo foi coletada em uma indústria de alumina localizada na região norte do Brasil, seguindo o procedimento de amostragem da NBR 10007 (ABNT, 2004).

As pastas e argamassas foram produzidas com lama vermelha calcinada a 600°C, pois estudos realizados por Manfroi et al. (2010)

mostraram que a LV calcinada nesta temperatura apresenta maior potencial pozolânico. Antes de ser calcinada, a lama foi seca em estufa a $105\pm5^{\circ}\text{C}$. As amostras de lama vermelha permaneceram na estufa até a constância de massa.

Como após secagem da lama vermelha, formam-se torrões, os mesmos foram destorroados manualmente e peneirados (para obtenção de granulometria padronizada: 2,4 mm). A amostra que ficou retida na peneira 2,4 mm foi moída em moinho de bolas. A quantidade de LV colocada no moinho de bolas permaneceu constante durante todas as moagens. A lama vermelha permaneceu no moinho de bolas durante 5 horas com 40 rotações por minuto.

Após a moagem, a lama vermelha foi calcinada em um forno Mufla modelo Ceramic Furnaces KK 170 SO 1059 e, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 600°C .

3.2.4 Gesso FGD

O gesso FGD foi coletado em uma usina termelétrica de carvão do estado do Rio Grande do Sul, seguindo o procedimento de amostragem da NBR 10007 (ABNT, 2004).

Na produção das pastas e argamassas foi utilizado o gesso FGD hemidrato. As técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) foram utilizadas para definir a temperatura de calcinação do gesso FGD para obtenção do gesso FGD hemidrato.

Para produção das pastas e argamassas o gesso FGD foi previamente seco em estufa a 50°C , destorreado manualmente e peneirado (para obtenção de granulometria padronizada: 2,4 mm). Posteriormente, o gesso FGD foi moído em moinho de bolas durante 1 hora com 40 rotações por minuto. A quantidade de gesso FGD colocada no moinho de bolas permaneceu constante durante todas as moagens. Após a moagem, o gesso FGD foi calcinado em um forno Mufla modelo Ceramic Furnaces KK 170 SO 1059 e, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 150°C (hemidrato).

3.2.5 Cinza pesada

A cinza pesada foi coletada da unidade C da usina termoeletrica Jorge Lacerda localizada no município de Capivari de Baixo (SC), seguindo o procedimento de amostragem da NBR 10007 (ABNT, 2004).

A cinza pesada foi seca em estufa a $105\pm5^{\circ}\text{C}$ até constância de massa. Posteriormente, a cinza foi peneirada para obtenção de uma granulometria inferior a 0,15 mm.

3.2.6 Aditivos

Os aditivos plastificantes avaliados antes da produção definitiva das pastas e argamassas foram os seguintes: superplastificante GLENIUM 51, hiperplastificantes GLENIUM 160 SCC, GLENIUM 3400 NV e TEC FLOW 8000. Todos à base de policarboxilato. Após avaliação da compatibilidade dos aditivos, todas as pastas e argamassas foram confeccionadas com hiperplastificante TEC FLOW 8000.

A compatibilidade entre os aglomerantes e aditivos retardadores foi avaliada com dois tipos de aditivos: ácido cítrico P.A e ácido tartárico P.A (pó), os quais foram diluídos na água de amassamento. Entretanto, somente o aditivo ácido cítrico P.A foi utilizado na produção das pastas com até 35% de gesso FGD e na avaliação da influência da adição deste aditivo no diâmetro de espalhamento das argamassas.

Na produção das argamassas o teor de gesso FGD foi reduzido para 20% e o aditivo hiperplastificante adicionado contribuiu para o aumento no tempo das reações de hidratação sem necessidade de usos de aditivo retardador.

3.2.7 Água

Os ensaios de lixiviação e solubilização foram realizados com água deionizada. Porém, as pastas e argamassas foram moldadas com água da rede pública local, fornecida pela CASAN (SC).

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Caracterização das matérias-primas

Para a análise da composição química das matérias-primas foram empregadas as técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A identificação das fases mineralógicas foi realizada por meio das técnicas de difratometria de raios-X (DRX), análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). O gesso FGD e a lama vermelha foram submetidos à análise microestrutural por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As composições granulométricas das matérias-primas foram obtidas por meio da técnica de granulometria à laser e, a área específica pelo método de BET.

As massas específicas do cimento aluminoso e gesso FGD foram determinadas utilizando o frasco volumétrico de Le Chatelier. As massas específicas da lama vermelha e da cinza pesada foram obtidas por meio do procedimento do picnômetro.

Para a avaliação ambiental do cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada foram utilizados os ensaios de lixiviação (NBR 10005, 2004) e solubilização (NBR 10006, 2004).

O fluxograma da Figura 37 apresenta as principais etapas metodológicas da caracterização das matérias-primas.

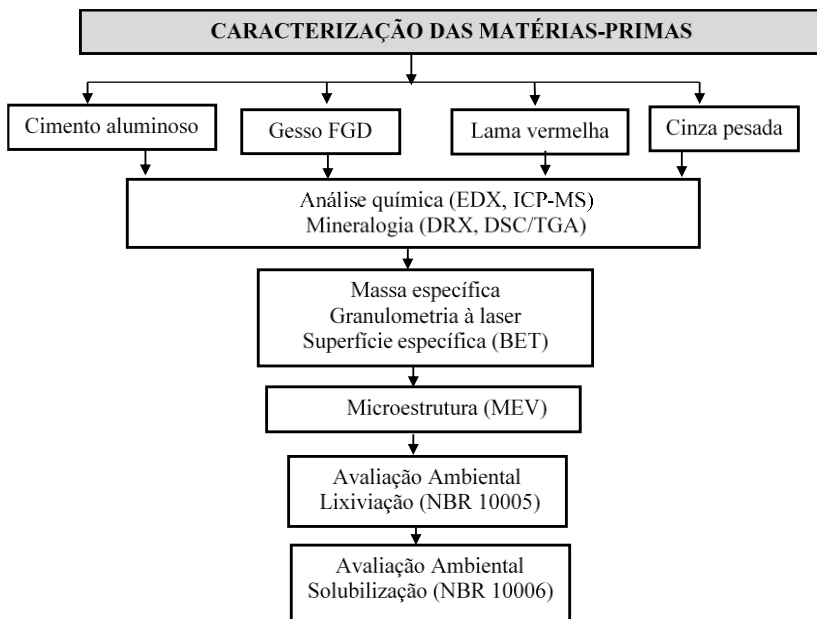


Figura 37– Fluxograma do programa experimental - Caracterização das matérias-primas

3.3.1.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva

Os elementos presentes no cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada foram identificados por meio da utilização do espectrômetro de fluorescência de raios-X, EDX modelo 700 HS, da marca Shimadzu do laboratório ValoRes (Figura 38). A análise por espectrometria de fluorescência de raios-X foi realizada em pastilhas com 2 g de material passante na peneira 0,15 mm e, prensadas com uma carga de 4Kgf/mm². Os ensaios foram realizados a vácuo.



Figura 38– Espectrômetro de fluorescência de raios-X

3.3.1.2 Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado

As composições químicas de todas as matérias-primas (cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada) também foram determinadas por meio da técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), devido aos baixos níveis de detecção e precisão obtidos a partir desta metodologia. As análises foram realizadas pelo Laboratório de Espectrometria Atômica da Engenharia química UFSC com uso do equipamento marca PerkinElmer, modelo NexIon 300D, Shelton.

3.3.1.3 Difração de raios-X

As fases mineralógicas do cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada foram identificados por meio do difratômetro de raios-X modelo X-Pert do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) da Engenharia Mecânica da UFSC.

As análises das matérias-primas, cimento aluminoso, gesso FGD *in natura*, gesso FGD a 50°C e 150°C, lama vermelha a 105°C e a 600°C e, cinza pesada seca a 105°C, foram efetuadas em amostras secas com dimensões inferiores a 0,15 mm (exceto na amostra de gesso FGD *in natura*), utilizando um passo de 0,05° e intervalo de análise de 2 θ variando de 5° a 80°.

3.3.1.4 *Análise de calorimetria diferencial exploratória e análise termogravimétrica*

As análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) foram realizadas nas amostras de gesso FGD *in natura*, gesso FGD seco a 50°C, lama vermelha seca a 105°C, LV calcinada a 600°C e cinza pesada seca a 105°C. Estas análises foram efetuadas por meio de um analisador térmico simultâneo TGA/DSC (SDT Q600- TA Instruments) pelo Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da UFSC, usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1000°C.

3.3.1.5 *Massa específica absoluta*

As massas específicas da lama vermelha e cinza pesada foram determinadas por meio do procedimento do picnômetro. Este procedimento tem como fundamentação teórica o princípio de Arquimedes, o qual, um corpo submerso em um líquido desloca um volume deste igual ao volume do próprio corpo. As etapas do ensaio são as seguintes:

- Pesa-se a amostra (m);
- Pesa-se o picnômetro com água (Pag);
- Retira-se um pouco da água do picnômetro e com o auxílio de um funil coloca-se a amostra;
- Completa-se o restante do espaço com água;
- Pesa-se o picnomêtro com água + amostra (Pag+m).

A determinação da massa específica foi efetuada utilizando-se a Equação (17):

$$D = \frac{m}{P_{ag} - [(P_{ag} + a) - m]} \quad (17)$$

As massas específicas do cimento aluminoso e gesso FGD foram determinados por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier, de acordo com os procedimentos descritos na NBR NM 23 (ABNT, 2001).

3.3.1.6 Granulometria à laser

As composições granulométricas do gesso FGD calcinado a 150°C e da cinza pesada seca a 105°C foram obtidas por meio de um analisador de difração à laser Microtrac s3500 (sem meio dispersante). O intervalo de detecção foi compreendido entre 0,29 e 1.400 μm . A análise foi realizada pelo Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da UFSC.

As composições granulométricas da lama vermelha seca a 105°C e a calcinada a 600°C foram determinadas em analisador de difração à laser Malvern Mastersizer 2000, (utilizando água como dispersante) pelo Laboratório de Engenharia Química da UFSC. O intervalo de detecção foi compreendido entre 0,18 e 39,8 μm .

3.3.1.7 Definição da superfície específica pelo procedimento de BET

As superfícies específicas do cimento aluminoso, lama vermelha a 600°C, gesso FGD a 150°C e cinza pesada a 105°C foram determinadas utilizando-se o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller).

3.3.1.8 Microestrutura eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6390LV, equipado com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS), do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica de Varredura (LCME) da UFSC foi utilizado para identificar a morfologia do gesso FGD a 150°C e da LV seca e calcinada a 600°C e, para avaliação da microestrutura das pastas.

3.3.1.9 Lixiviação

O ensaio de lixiviação foi efetuado nas amostras de cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada, com granulometria inferior a 0,15 mm. O ensaio de lixiviação foi realizado de acordo com os procedimentos descritos na NBR 10005 (ABNT, 2004).

Para determinar a solução de extração a ser usada no ensaio de lixiviação das matérias-primas, foi pesado 5 g de material e, em um béquer com 96,5 ml de água deionizada e adicionada a amostra. Posteriormente, foi realizada a agitação por 5 minutos com agitador magnético. Após esse período, foi obtido o pH inicial, conforme os

valores de pH atingido foram executadas as etapas, conforme apresentado na Figura 39.

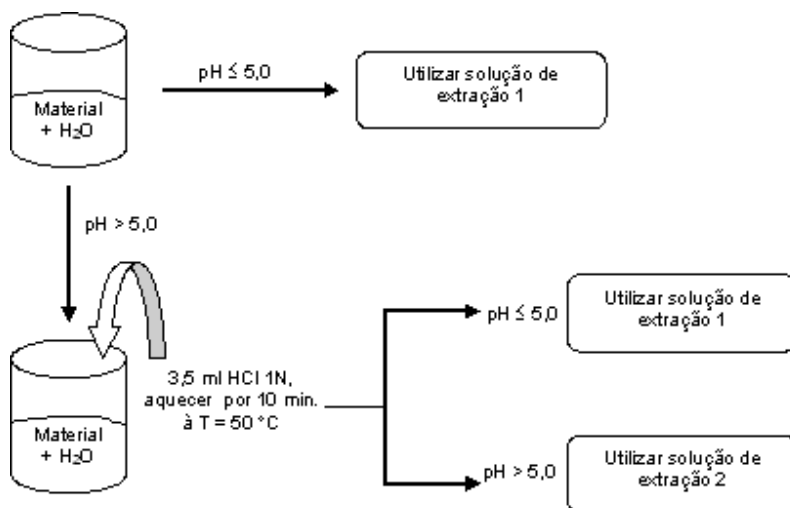


Figura 39- Procedimentos para determinação da solução de extração

Como o pH em todas as misturas de 5 g de cada matéria-prima com 96,5 ml de água deionizada foi superior a 5,0, adicionou-se na mistura 3,5 ml de solução de HCl 1N e aqueceu-se por 10 minutos a mistura à temperatura de 50°C. Em seguida, determinou-se novamente o pH e assim, como o pH de todas as misturas foram superiores à 5,0, definiu-se como solução de extração para o ensaio de lixiviação do cimento aluminoso, gesso FGD a 150°C, lama vermelha a 600°C e cinza pesada a solução de número 2.

A solução de extração de número 2 consiste em misturar 5,7 ml de ácido acético glacial em um volume de 1 litro de água deionizada. O pH desta solução deve ser $2,88 \pm 0,05$ (NBR 10005, 2004).

Após determinar a solução de extração, foi realizado o processo de lixiviação pesando-se 25 g da amostra, transferindo a mesma para o frasco de lixiviação, utilizando 500 ml da solução de extração, já inicialmente estabelecida, esta igual a 20 vezes a massa da amostra utilizada.

Posteriormente, o frasco foi mantido sob agitação durante (18 ± 2) horas à temperatura de até 25 °C com uma rotação de (30 ± 2) rpm no agitador rotatório (Figura 40). Após este período, a amostra foi filtrada utilizando-se uma bomba à vácuo, utilizando-se um papel filtro analítico

Whatman 40 de 8 μm , de abertura de poro, lavado com solução de HNO_3 na concentração de 1,0 N.

De cada extrato lixiviado foram retiradas duas alíquotas: uma para realizar a análise química por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) e outra para medir o pH e condutividade elétrica.



Figura 40– Agitador rotatório

3.3.1.10 Solubilização

O ensaio de solubilização foi efetuado de acordo com os procedimentos descritos na NBR 10006 (ABNT, 2004).

As matérias-primas foram colocadas em recipientes individuais com água destilada, deionizada e isenta de orgânicos, mantendo uma relação líquido/sólido igual a 4. As amostras foram agitadas em baixa velocidade durante 5 minutos. Posteriormente, o recipiente foi mantido tampado e em repouso durante 7 dias, em temperatura até 25 °C.

A solução foi filtrada com o auxílio de uma bomba de vácuo, utilizando-se um papel filtro analítico Whatman 40 de 8 μm de abertura, embebido em HNO_3 com concentração de 1,0 N.

Após a obtenção do extrato solubilizado, foram retiradas duas alíquotas, uma para medir o pH e condutividade elétrica e outra para realizar a análise química por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX).

3.3.2 Estudo de dosagem dos aglomerantes em pastas

3.3.2.1 Introdução

Para o estudo de dosagem dos aglomerantes em pastas foram produzidos dois tipos de misturas:

- 1) CA+FGD: 5 a 35% de gesso FGD a 150°C em substituição ao cimento aluminoso;
- 2) CA+LV: 5 a 35% de lama vermelha a 600°C em substituição ao cimento aluminoso.

Além disso, foram produzidas pastas com 100% de cimento aluminoso.

O teor máximo de gesso FGD foi definido com base na relação ideal de cimento aluminoso/ gesso FGD para formação máxima de etringita. Posteriormente, foram definidos a relação a/agl. das pastas e o tipo de aditivo plastificante por meio do ensaio de miniabatimento de tronco de cone. Além disso, foi necessário avaliar a compatibilidade de dois aditivos retardadores com os novos aglomerantes.

A compatibilidade entre os aglomerantes e os aditivos retardadores e plastificantes foi avaliada por meio do ensaio de miniabatimento de tronco de cone e da avaliação da temperatura de hidratação das pastas.

Para avaliar o efeito da substituição do cimento aluminoso por lama vermelha a 600°C nas características físicas, químicas, mineralógicas e microestruturais foram produzidas pastas com 5 a 35% de LV em substituição ao cimento aluminoso (CA+LV). Os teores de LV foram adotados com base no teor máximo de LV utilizados em estudos anteriores (capítulo 2).

Com o propósito de avaliar as características químicas, físicas, mineralógicas e microestruturais das pastas foram realizados os seguintes ensaios: difração de raios-X (DRX), análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise termogravimétrica (TGA) ou análise térmica diferencial (DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS), resistência à compressão e avaliação da temperatura de hidratação das pastas ao longo do tempo (calorímetro semiadiabático-adaptado).

O fluxograma da Figura 41 apresenta as principais etapas metodológicas do estudo de dosagem dos aglomerantes em pastas.

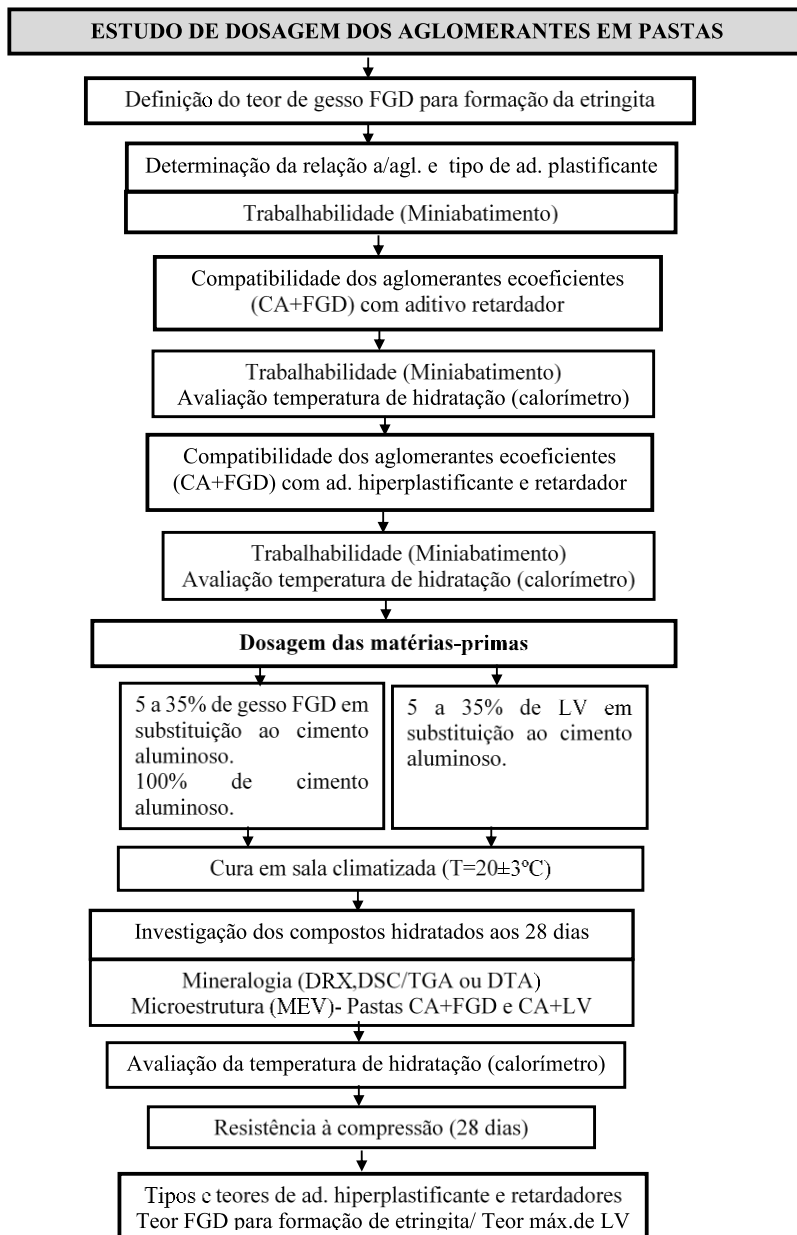


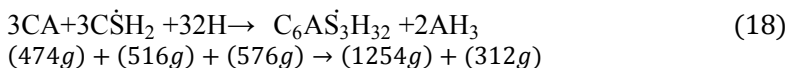
Figura 41– Fluxograma do programa experimental – Estudo de dosagem dos aglomerantes em pastas

3.3.2.2 Definição do teor de gesso FGD para formação de etringita

Como apresentado anteriormente, a reação química entre os aluminatos de cálcio do cimento aluminoso, sulfato de cálcio do gesso e água formam a etringita. Neste estudo o cimento aluminoso foi substituído parcialmente por gesso FGD a 150°C (hemidrato).

O cálculo para definir o teor máximo de substituição do cimento aluminoso por gesso FGD foi baseado no cálculo da proporção de gesso necessária para hidratar toda yelimita, formando etringita e gibbsita do estudo de Kuryatnyk (2007).

O aluminato monocalcico ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) é a principal fase mineralógica (53,10%) do cimento aluminoso utilizado nesta pesquisa e, a sua hidratação, na presença de gesso, conduz a formação da etringita, conforme apresentado na Equação (18):



Onde:

$$\begin{aligned} 3\text{CA} &= 3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{CaO} &= 40 + 16 = 56 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= (2 \times 27) + (3 \times 16) = 102 \\ \text{Total} &= 158 \\ \text{Total} &= 3 \times 158 = 474 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 3\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2 &= 3 \text{ CaO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{CaO} &= 40 + 16 = 56 \\ \text{SO}_3 &= 32 + (3 \times 16) = 80 \\ 2\text{H}_2\text{O} &= (4 \times 1) + (2 \times 16) = 36 \\ \text{Total} &= 172 \\ \text{Total} &= 3 \times 172 = 516 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 32\text{H} &= 32 \text{ H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} &= (2 \times 1) + 16 = 18 \\ \text{Total} &= 32 \times 18 = 576 \end{aligned}$$



$$6CaO = (6 \times 40) + (6 \times 16) = 336$$

$$Al_2O_3 = (2 \times 27) + (3 \times 16) = 102$$

$$3SO_3 = (3 \times 32) + (9 \times 16) = 240$$

$$\underline{32 H_2O = 32(2 \times 1) + (32 \times 16) = 576}$$

$$\text{Total} = 1254$$



$$Al_2O_3 = (2 \times 27) + (3 \times 16) = 102$$

$$\underline{3H_2O = 3(2 \times 1) + (3 \times 16) = 54}$$

$$\text{Total} = 156$$

$$\text{Total} = 2 \times 156 = 312$$

A partir da Equação 18 foi determinada a proporção de gesso necessária para formar a etringita ideal (teórica). Para hidratar 100 g de cimento aluminoso contendo 53,10% de aluminato monocálcico, respeitando a estequiometria é necessário $[516/474] \times 53,10 = 57,80$ g de gesso e, portanto, a relação ideal de cimento aluminoso/gesso é igual a 1,73.

A relação de cimento aluminoso/gesso que mais se aproxima da relação ideal de 1,73 (estequiometria) é de 65% de cimento aluminoso e 35% de gesso (relação CA/gesso = 1,86).

3.3.2.3 Relações água/aglomerante e aditivos plastificantes

A relação a/agl. foi definida por meio da análise da trabalhabilidade das pastas. Inicialmente, foram produzidas pastas com 100% de cimento aluminoso e relação a/agl. de 0,30; 0,35 e 0,40. A fim de manter a relação a/agl. inferior a 0,4 foi necessário utilizar aditivo plastificante na produção das pastas.

Nesta pesquisa, foi avaliada a compatibilidade de um aditivo superplastificante (GLENIUM 51) e três hiperplastificantes (GLENIUM 160 SCC, GLENIUM 3400 NV e TEC FLOW 8000) com o cimento aluminoso. Para isto, foi avaliado o diâmetro de espalhamento das amostras ao longo do tempo (miniabatimento do tronco de cone).

Após identificar o tipo de aditivo hiperplastificante compatível com o cimento aluminoso, foram produzidas pastas com 50%CA+50%LV e 35%CA+15%FGD+50% LV para avaliar a

compatibilidade entre estes aglomerantes e o aditivo hiperplastificante. Além disso, para avaliar influência da substituição do cimento aluminoso por gesso FGD e LV na trabalhabilidade das pastas. Os teores de cimento aluminoso, gesso FGD e LV foram adotados com base no teor máximo de LV utilizados em estudos anteriores-50% (capítulo 2) e teor de gesso FGD calculado para formação da etringita ideal (35%) (item 3.3.2.2).

3.3.2.4 Compatibilidade dos aglomerantes com aditivos retardadores

A compatibilidade dos aglomerantes (CA+FGD) com dois tipos de aditivos retardadores: ácido cítrico e ácido tartárico foi avaliada por meio do ensaio miniabatimento de tronco de cone e avaliação da temperatura de hidratação. Todas as pastas foram produzidas com relação a/agl. de 0,4.

Para o estudo de compatibilidade entre os aglomerantes e aditivos retardadores foram adotados os percentuais de 30 e 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso.

Nas pastas com 65%CA+35%FGD foram utilizados 0,025; 0,05; 0,10 e 0,15% de ácido cítrico ou 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4% de ácido tartárico. Porém, nas pastas com 70%CA+30%FGD foram utilizados 0,02; 0,05; 0,10; 0,12 e 0,15% de ácido cítrico ou 0,02; 0,05; 0,10; 0,12 e 0,2% de ácido tartárico.

3.3.2.5 Compatibilidade dos aglomerantes com aditivo hiperplastificante e retardadores

Para analisar a compatibilidade entre os aglomerantes, aditivo hiperplastificante e aditivos retardadores foram produzidas pastas com 70%CA+30%FGD e submetidas as mesmas a um calorímetro semiadiabático (adaptado) para avaliação da temperatura de hidratação. As pastas foram confeccionadas com relação a/agl. 0,40; 0,3% de aditivo hiperplastificante TEC FLOW 8000 e 0,15% de ácido cítrico.

Visto que a adição de hiperplastificante nas pastas com 70%CA+30%FGD e ácido cítrico aumentou os períodos de dormência e aceleração, foram produzidas pastas com menores quantidades de aditivo retardador (0,05 e 0,1% de ácido cítrico) e 0,1; 0,2 e 0,3% de aditivo hiperplastificante TEC FLOW 8000. Nestas pastas, avaliou-se o diâmetro de espalhamento (miniabatimento do tronco de cone) e temperatura de hidratação ao longo do tempo.

3.3.2.6 Dosagem das matérias-primas

Definida a relação a/agl., os tipos e os teores dos aditivos hiperplastificante e retardador, foram produzidas pastas com 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso. Todas as pastas foram produzidas com a mesma relação a/agl. e a mesma quantidade de aditivo hiperplastificante e aditivo retardador.

Posteriormente, foram produzidas as pastas com 5, 10, 15, 20, 25 e 35% de lama vermelha a 600°C em substituição ao cimento aluminoso. Nestas pastas, foi utilizada a mesma relação a/agl. das pastas CA+FGD, entretanto, não foram utilizados aditivos devido a ausência de gesso FGD (rápida hidratação). A adição de hiperplastificante e retardador nestas amostras retardariam mais as reações de hidratação das pastas, visto que a substituição de LV por cimento aluminoso já aumenta o tempo para o início das reações de hidratação e diminui a temperatura de hidratação.

Após a moldagem, todas as pastas permaneceram dentro de moldes hermeticamente fechados, em sala climatizada com temperatura e umidade relativa controlada ($T = 20 \pm 3^\circ\text{C}$, $UR = 50 \pm 3\%$).

As pastas para o ensaio de resistência à compressão foram produzidas com 2 cm de diâmetro e 4 cm de altura. Para cada tipo de pasta, foram moldados seis corpos de prova. Para o ensaio de resistência à compressão foi utilizada uma prensa de bancada (Instron 5569) do Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da Engenharia Civil da UFSC.

O ensaio de resistência à compressão, a investigação dos compostos hidratados e análise microestrutural foram realizadas nas pastas com 28 dias de idade.

Também, foi avaliada a temperatura de hidratação ao longo do tempo em todas as pastas produzidas (calorímetro semiadiabático adaptado).

3.3.2.7 Ensaio de miniabatimento de tronco de cone

O estudo da trabalhabilidade das pastas foi realizado com o auxílio do ensaio do miniabatimento de tronco de cone.

O ensaio de miniabatimento consiste em medir dois diâmetros perpendiculares da pasta após seu espalhamento. A partir do diâmetro médio é calculada a área ocupada pela pasta, considerando-a circular (CASTRO, 2007). As etapas do ensaio são as seguintes:

- preparar uma base de vidro sem inclinação;

- lubrificar a placa de vidro e o minitronco de cone;
- preencher o molde com a pasta;
- nivelar a pasta com o auxílio de uma pequena espátula;
- levantar o minitronco de cone suavemente, mantendo-o na posição vertical;
- medir dois diâmetros perpendiculares da pasta espalhada.

As medidas dos diâmetros de espalhamento foram realizadas 60 segundos após o levantamento do minitronco e até 24 minutos após a mistura dos aglomerantes ecoeficientes com a água. Após a determinação dos diâmetros, a pasta retornou para cuba da argamassadeira. Para evitar a perda de água a cuba foi coberta com um pano úmido. Antes da nova medida a pasta foi misturada em velocidade alta durante 90 segundos.

3.3.2.8 Avaliação da temperatura de hidratação

Para medir a temperatura de hidratação das pastas ao longo do tempo foi utilizado um calorímetro semiadiabático.

As leituras das temperaturas das amostras foram realizadas utilizando-se um fio termopar tipo K. Após ser realizada a produção das pastas, as mesmas, ainda no estado fresco foram lançadas em moldes cilíndricos com dimensões de 5x10 cm. O termopar foi posicionado na metade da altura da amostra (Figura 42). As medidas foram realizadas em um data logger Hewlett- Packard, modelo 34970A conectado a um microcomputador, com leituras a cada 20 segundos.

Após a moldagem, todas as pastas foram mantidas no exterior das caixas térmicas, conforme apresentado na Figura 43.

As pastas não foram colocadas em recipientes isolantes, pois a liberação do calor das reações químicas do cimento aluminoso aumentaria a temperatura no interior do recipiente, alterando os produtos resultantes da hidratação do cimento aluminoso. Desta forma, os produtos de hidratação formados nas pastas mantidas no interior dos recipientes isolantes seriam diferentes dos compostos hidratados formados nas pastas mantidas no exterior das caixas térmicas (condição real de uso como material de construção).

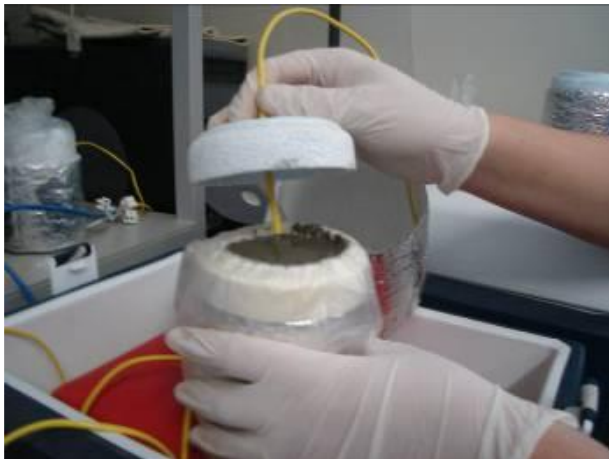


Figura 42– Posicionamento do fio termopar no interior do corpo de prova: procedimento para pastas de cimento Portland



Figura 43– Pastas no exterior das caixas térmicas

3.3.2.9 Investigação dos compostos hidratados

Após o ensaio de resistência à compressão, as pastas com 28 dias de idade foram moídas para as dimensões inferiores a 0,15 mm e, submetidas aos ensaios de difração de raios-X (DRX), termogravimétrica (TGA/TG), análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) ou análise ou análise térmica diferencial (DTA). Somente nas pastas com CA+LV foram utilizadas as técnicas de termogravimetria TG e análise térmica diferencial (DTA).

As análises TG/DTA das pastas com cimento aluminoso e lama vermelha foram realizadas por meio de um analisador térmico simultâneo TG/DTA do Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) da UFSC.

As análises DSC e TGA foram realizadas por meio de um analisador térmico simultâneo TGA/DSC (SDT Q600- TA Instruments) do Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da Engenharia Civil da UFSC. Porém, a análise DRX foi efetuada por meio do difratômetro de raios-X modelo X-Pert do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) da Engenharia Mecânica da UFSC.

Também, seções das pastas CA+FGD e CA+LV foram analisadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS).

Para a investigação da microestrutura das pastas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6390LV, equipado com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS), do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica de Varredura (LCME) da UFSC.

3.3.2.10 Proporções das fases mineralógicas

A técnica de difratometria de raios-X e a metodologia de intensidade integrada foi utilizada para estimar as proporções das fases mineralógicas do cimento aluminoso e das pastas.

A técnica de difratometria de raios-X é considerada a mais indicada para quantificação das fases mineralógicas. Entretanto, a porcentagem da fase presente no material depende das técnicas de produção, processo de sinterização, matérias-primas utilizadas, reações de equilíbrio, cinética e mudanças de fases (KNISS, LIMA, PRATES, 2012).

De acordo com Khokhar (2005), as possíveis razões para a variação da intensidade na análise quantitativa das fases por meio da técnica de difratometria de raios-X podem ser divididas em três categorias: dependentes da estrutura, dependentes do instrumento e da amostra.

A difratometria de raios-X representa o fenômeno das interações entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos de um componente do material. Esta técnica consiste na incidência de radiação sobre uma amostra e na detecção de fótons difratados, que constituem o feixe difratado. O feixe difratado é geralmente expresso através de picos que se destacam do fundo (ou base), registrado em um espectro de intensidade por segundo (c.p.s) versus ângulo 2θ , constituindo a difração padrão do difratograma. As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representada por padrões de DRX, correspondem à difração do feixe incidente para um conjunto de planos cristalinos dados, que têm a mesma distância interplanar, cada um com índices Müller hkl (hkl reflexões). A intensidade relativa dos picos está relacionada com o tipo de átomo, em rede e o seu número de ocupação do átomo na célula unitária (KNIESS, LIMA, PRATES, 2012).

As intensidades integradas dos picos de uma fase em um difratograma estão relacionadas com a quantidade desta fase na amostra. Esta relação tem sido utilizada por muitos anos na análise quantitativa das fases mineralógicas (KLUG, ALEXANDER, 1954).

De acordo com Khokhar (2005), numerosos métodos para análise quantitativa das fases mineralógicas por meio da técnica de difração de raios-X têm sido desenvolvidos baseados na intensidade integrada dos picos.

A maioria dos autores se refere ao método de Klug e Alexander (1954) como o precursor da análise quantitativa, pois foram desenvolvidos vários outros métodos baseados neste. A equação geral da análise quantitativa descrita por Klug e Alexander é apresentada na Equação (19) (KNIESS, LIMA, PRATES, 2012):

$$I_A = \frac{K_A \cdot x_A}{\rho_A (x_A (\mu_A - \mu_M) + \mu_M)} \quad (19)$$

Onde:

I_A = intensidade da linha da fase A desconhecida;

K_A = constante, dependendo da natureza da fase A e da geometria do equipamento;

ρ_A = densidade da fase A;

x_A = fração em massa da fase A;

μ_M = coeficiente de atenuação de massa da matriz;

μ_A = coeficiente de atenuação de massa da fase A.

Na quantificação das fases mineralógicas por meio do método das intensidades integradas pode ocorrer a sobreposição dos picos de interesse e a dificuldade do cálculo das intensidades integradas. Isto requerer uma das duas abordagens: seleção dos picos que não se sobrepõem ou a decomposição da sobreposição dos picos em seus componentes antes de calcular a intensidade integrada (CONNOLLY, 2010).

Kniess (2005) estimou a cristalinidade da cinza pesada por meio da metodologia de intensidade integrada. Para isso, subtraiu o valor da “área amorfo” do valor da “área total” do difratograma padrão, estimando o valor de “área cristalina”. Utilizando esta metodologia, Kniess (2005) verificou que a cinza pesada analisada apresentava cristalinidade de 43,10% ou 58,90% da fase amorfa; resultados condizentes com os resultados existentes na literatura.

Uchil et al. (2007) avaliaram as transformações das fases da liga NiTi durante tratamento térmico por meio da análise da variação na área do pico integrada (intensidade integrada). Os autores analisaram os picos utilizando o módulo *Peak Fitting* fornecido com o *Origin Scientific Graphing e Analysis Softwares*.

Santos et al. (2014) utilizaram o método da intensidade integrada para estimar a quantidade das fases mineralógicas presentes em zeólitas. O percentual das fases formadas nas misturas foi calculado com base na integração dos três picos mais intensos de cada fase por meio da Equação (20):

$$F_{A(\%)} = \frac{\sum I_A}{\sum I_A + \sum I_B} \times 100 \quad (20)$$

Onde:

$F_A(\%)$ = quantidade formada da fase A;

$\sum I_A$ = soma das áreas integradas dos picos mais intensos da fase A;

$\sum I_B$ = soma das áreas integradas dos picos mais intensos da fase B.

A metodologia da intensidade integrada foi utilizada nesta pesquisa para estimar a quantidade das fases mineralógicas do cimento

aluminoso e das pastas. Os picos foram analisados por meio do software *Origin Scientific Graphing*. A proporção de cada fase foi determinada com base na integração do pico mais intenso de cada fase. A Equação (21) apresenta um exemplo do cálculo utilizado para estimar a quantidade da fase CA ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) do cimento aluminoso:

$$CA (\%) = \frac{AP_{CA}}{AP_{CA} + AP_{CA2} + AP_{C2AS}} \times 100 \quad (21)$$

Onde:

CA (%) = quantidade formada da fase CA;

AP_{CA} = área integrada do pico mais intenso da fase CA;

AP_{CA2} = área integrada do pico mais intenso da fase CA_2 ;

AP_{C2AS} = área integrada do pico mais intenso da fase C_2AS .

3.3.3 Estudo de dosagem dos aglomerantes em argamassas

Todas as argamassas para o estudo de dosagem dos aglomerantes foram produzidas com traço 1:3. Para manter a relação a/agl. das argamassas igual a relação a/agl. das pastas foi necessário adicionar maior quantidade de aditivo hiperplastificante.

A fim de avaliar o teor de saturação do aditivo hiperplastificante e o teor máximo de cinza pesada para produção das amostras, foram produzidas argamassas com 0,6 a 1,0% de aditivo, relação a/agl.=0,4 com as composições descritas abaixo:

- 1) 95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%LV = 10% de gesso FGD a 150°C em substituição ao cimento aluminoso (cálculo em relação ao total de 95% da mistura CA+FGD) e 5% de lama vermelha a 600°C, em relação a massa total de CA+FGD;
- 2) 85%CAFGD(65%CA+35%FGD)+15%LV= 35% de gesso FGD a 150°C em substituição ao cimento aluminoso (cálculo em relação ao total de 85% da mistura CA+FGD) e 15% de lama vermelha a 600°C, em relação a massa total de CA+FGD;
- 3) 95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%CZP = 10% de gesso FGD a 150°C em substituição ao cimento aluminoso (cálculo em relação ao total de 95% da mistura CA+FGD) e 5% cinza pesada a 105°C, em relação a massa total de CA+FGD;

- 4) 70%CAFGD(65%CA+35%FGD)+30%CZP = 35% de gesso FGD a 150°C em substituição ao cimento aluminoso (cálculo em relação ao total de 70% da mistura CA+FGD) e 30% cinza pesada a 105°C, em relação a massa total de CA+FGD.

Para avaliar o teor de saturação do aditivo e o teor máximo de cinza pesada a ser adicionada nas argamassas foi realizado o ensaio de espalhamento (*flow table*). As composições destas argamassas foram adotadas, sendo que foi utilizado o teor mínimo e máximo de lama vermelha (5 e 15%) e até 35% de gesso FGD, os quais já foram determinados no estudo anterior de dosagem dos aglomerantes em pastas.

Posteriormente, foi avaliada a influência da adição de 0,1% de ácido cítrico na trabalhabilidade das argamassas, visto que as argamassas produzidas com as composições citadas anteriormente e com relação $a/agl.=0,4$ e até 1% de aditivo (acima do teor de saturação) não apresentaram diâmetro de espalhamento superior a 230 mm. Também, foi reduzido o teor de cinza pesada para 15%.

Para a avaliação da influência da adição do ácido cítrico no índice de consistência as argamassas foram confeccionadas conforme composições apresentadas na Tabela 24.

Tabela 24: Composições das argamassas para avaliação da influência da adição de ácido cítrico no índice de consistência

Amostra	Composições					
	CA+FGD (%)	CA (%)	FGD (%)	CA/FGD	LV (%)	CZP (%)
1	95,0	90,0	10,0	9,0	5,0	0,0
2	85,0	65,0	35,0	1,86	15,0	0,0
3	95,0	90,0	10,0	9,0	0,0	5,0
4	85,0	65,0	35,0	1,86	0,0	15,0

As argamassas citadas acima foram produzidas com relação $a/agl.=0,4$; 0,1% de ácido cítrico e 0,8% de aditivo hiperplastificante. Nestas argamassas foi determinado o diâmetro médio de espalhamento (*flow table*).

A fim de manter a relação $a/agl.$ das argamassas igual a 0,4, foi reduzido o teor máximo de gesso FGD de 35% para 25%, mantendo-se os teores mínimos e máximos de LV e CZP entre 5 e 15%. Para este

estudo foram produzidas argamassas com relação a/agl. igual a 0,4 e 0,6 a 1,2% de aditivo hiperplastificante, conforme composições apresentadas na Tabela 25.

Tabela 25: Composições das argamassas produzidas com relação CA/FGD igual a 3,0; lama vermelha ou cinza pesada e aditivo hiperplastificante

Amostra	Composições					
	CA+FGD (%)	CA (%)	FGD (%)	CA/FGD	LV (%)	CZP (%)
1	95,0	75,0	25,0	3,0	5,0	0,0
2	85,0	75,0	25,0	3,0	15,0	0,0
3	95,0	75,0	25,0	3,0	0,0	5,0

As argamassas com 85%CAFGD (75%CA+25%FGD)+15%CZP não foram produzidas para o ensaio de espalhamento (*flow table*), pois as argamassas com 95%CAFGD(75%CA+25%FGD)+5%CZP e até 1,2% de aditivo hiperplastificante apresentaram diâmetro de espalhamento no máximo de 135 mm.

Posteriormente, foi reduzido o teor do gesso FGD de 25% para 20%, com o propósito de manter a relação a/agl. igual a 0,4 e atingir um diâmetro médio de espalhamento superior ou igual a 230 mm. As argamassas foram produzidas com 0,6 a 1,1% de aditivo hiperplastificante e 95%CAFGD(80%CA+20%FGD)+5%LV e 85%CAFGD(80%CA+20%FGD)+15%LV para determinação do diâmetro médio de espalhamento (*flow table*). Como estas argamassas não apresentaram o diâmetro de espalhamento desejado, não foram produzidas as argamassas com substituição de 5 ou 15% de cinza pesada, pois nos estudos anteriores foi verificado que a cinza pesada quando comparada com a lama vermelha reduz mais o diâmetro de espalhamento das amostras.

Visto que uma maior redução do teor de gesso FGD para obtenção de um diâmetro de espalhamento igual ou superior a 230 mm resultaria na redução da formação da etringita, como apresentado no estudo de dosagens dos aglomerantes em pastas CA+FGD, optou-se por aumentar a relação a/agl. para 0,45 e 0,50 e manter o teor máximo de gesso FGD em 20%. As argamassas deste estudo foram produzidas com 15% de lama vermelha (teor máximo determinado no estudo de dosagem dos aglomerantes em pastas), 5% de cinza pesada e 20% de gesso FGD.

O teor máximo de gesso FGD (20%) foi definido com base nos resultados do índice de consistência das argamassas, formação da etringita e resistência à compressão das pastas.

Para manter os teores máximos de gesso FGD em 20% e de lama vermelha em 15%, optou-se por utilizar somente 5% de cinza pesada nas argamassas com CA+FGD+LV+CZP. Isto devido ao fato de que as argamassas analisadas em estudos anteriores, produzidas com maior quantidade de cinza pesada, não apresentaram o diâmetro de espalhamento desejado, aumentando a demanda de água e aditivo hiperplastificante.

As argamassas com CA+FGD+LV+CZP e relação a/agl. de 0,45 foram confeccionadas com 0,6 a 1,3% de aditivo hiperplastificante. Porém, as argamassas com relação a/agl. de 0,50 foram produzidas com 0,30 a 1,3% de aditivo hiperplastificante. Estas amostras foram confeccionadas com a seguinte composição: 80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+15%LV+5%CZP e, submetidas ao ensaio de espalhamento (*flow table*). Com base neste estudo, foi definida a relação a/agl. das argamassas.

Em seguida, foram produzidas argamassas com 5 a 15% de gesso FGD, 15% de lama vermelha e 5% de cinza pesada, variando o teor de aditivo hiperplastificante de 0,4 a 1,3% e com relação a/agl igual a 0,5, conforme composições apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26: Composições das argamassas produzidas com cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha, cinza pesada, relação a/agl. 0,5 e aditivo hiperplastificante

Amostra	Composições					
	CA+FGD (%)	CA (%)	FGD (%)	CA/FGD	LV (%)	CZP (%)
1	80,0	95,0	5,0	19,0	15,0	5,0
2	80,0	90,0	10,0	9,0	15,0	5,0
3	80,0	85,0	15,0	5,7	15,0	5,0

A partir dos resultados deste estudo foi determinado o teor de aditivo hiperplastificante para produção de todas as argamassas desta pesquisa.

O fluxograma da Figura 44 apresenta as principais etapas metodológicas do estudo de dosagem dos aglomerantes em argamassas.

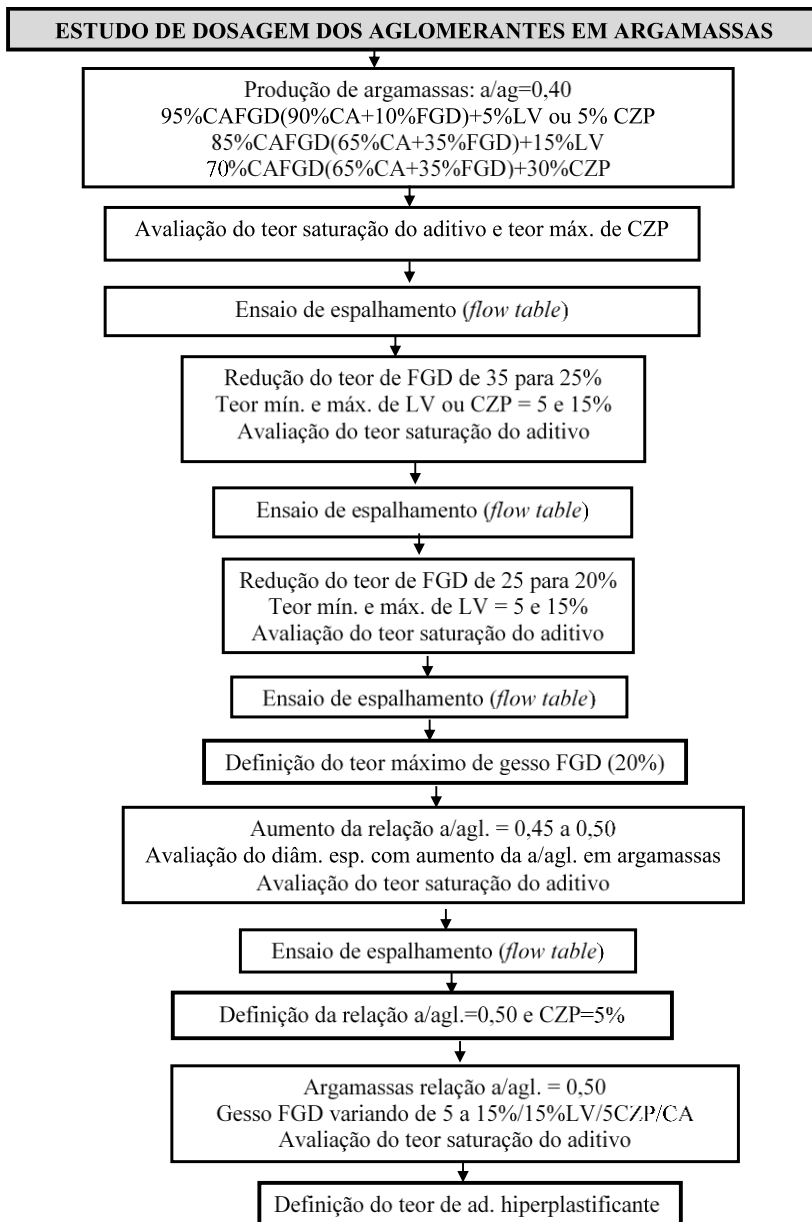


Figura 44– Fluxograma do programa experimental – Estudo de dosagem dos aglomerantes em argamassas

3.3.4 Produção de argamassas com aglomerantes ecoeficientes

Para avaliar o potencial de encapsulamento dos metais pesados da lama vermelha na estrutura da etringita, a capacidade da cinza pesada na retenção destes metais e a ecocompatibilidade dos novos aglomerantes foram produzidas argamassas com as composições apresentadas abaixo:

- 1) CA+FGD = cimento aluminoso e gesso FGD a 150°C;
- 2) CA+FGD+LV= cimento aluminoso, gesso FGD a 150°C e lama vermelha a 600°C;
- 3) CA+FGD+CZP = cimento aluminoso, gesso FGD a 150°C e cinza pesada a 105°C;
- 4) CA+FGD+LV+CZP = cimento aluminoso, gesso FGD a 150°C, lama vermelha a 600°C e cinza pesada a 105°C.
- 5) 100% CA = cimento aluminoso.

Como referência foram produzidas argamassas com 100% de cimento aluminoso e 5 a 20% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso (A0 à A4). Posteriormente, foram confeccionadas as amostras com 0 a 20% de gesso FGD (quantidade calculada em relação a massa de 95%CAFGD a 85%CAFGD) e 5% (B0 à B4), 10% (C1 à C4) ou 15% (D0 à D4) de lama vermelha em substituição a massa total CA+FGD, conforme composições apresentadas na Tabela 27.

Tabela 27: Composições das argamassas com 100% CA, CA+FGD e CA+FGD+LV

Amostra	Composições				
	CA+FGD (%)	CA (%)	FGD (%)	CA/FGD	LV (%)
A0	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0
A1	100,0	95,0	5,0	19,0	0,0
A2	100,0	90,0	10,0	9,0	0,0
A3	100,0	85,0	15,0	5,7	0,0
A4	100,0	80,0	20,0	4,0	0,0
B0	95,0	95,0	0,0	0,0	5,0
B1	95,0	90,3	4,8	19,0	5,0
B2	95,0	85,5	9,5	9,0	5,0
B3	95,0	80,8	14,3	5,7	5,0
B4	95,0	76,0	19,0	4,0	5,0
C0	90,0	90,0	0,0	0,0	10,0
C1	90,0	85,5	4,5	19,0	10,0
C2	90,0	81,0	9,0	9,0	10,0
C3	90,0	76,5	13,5	5,7	10,0
C4	90,0	72,0	18,0	4,0	10,0
D1	85,0	85,0	0,0	0,0	15,0
D2	85,0	80,8	4,3	19,0	15,0
D3	85,0	76,5	8,5	9,0	15,0
D4	85,0	72,3	12,8	5,7	15,0
D5	85,0	68,0	17,0	4,0	15,0

Em seguida, foram produzidas as argamassas com 0 a 20% de gesso FGD (quantidade calculada em relação a massa de 95%CAFGD) e 5% de CZP em substituição a massa total CA+FGD (E0 à E4). As amostras com CA+FGD+LV+CZP também foram produzidas com 0 a 20% de gesso FGD (quantidade calculada em relação a massa de 90%CAFGD a 80%CAFGD), 5% de cinza pesada e 5% (F0 à F4), 10% (G0 à G4) ou 15% (H0 à H4) de lama vermelha em substituição a massa total CA+FGD, conforme apresentado na Tabela 28.

Tabela 28: Composições das argamassas com CA+FGD+CZP e CA+FGD+LV+CZP

Amostra	Composições					
	CA+FGD (%)	CA (%)	FGD (%)	CA/FGD	LV (%)	CZP (%)
E0	95,0	95,0	0,0	0,0	0,0	5,0
E1	95,0	90,3	4,7	19,0	0,0	5,0
E2	95,0	85,5	9,5	9,0	0,0	5,0
E3	95,0	80,7	14,3	5,7	0,0	5,0
E4	95,0	76,0	19,0	4,0	0,0	5,0
F1	90,0	90,0	0,0	0,0	5,0	5,0
F2	90,0	85,5	4,5	19,0	5,0	5,0
F3	90,0	81,0	9,0	9,0	5,0	5,0
F4	90,0	76,5	13,5	5,7	5,0	5,0
F5	90,0	72,0	18,0	4,0	5,0	5,0
G1	85,0	85,0	0,0	0,0	10,0	5,0
G2	85,0	80,7	4,3	19,0	10,0	5,0
G3	85,0	76,5	8,5	9,0	10,0	5,0
G4	85,0	72,3	12,7	5,7	10,0	5,0
G5	85,0	68,0	17,0	4,0	10,0	5,0
H1	80,0	80,0	0,0	0,0	15,0	5,0
H2	80,0	76,0	4,0	19,0	15,0	5,0
H3	80,0	72,0	8,0	9,0	15,0	5,0
H4	80,0	68,0	12,0	5,7	15,0	5,0
H5	80,0	64,0	16,0	4,0	15,0	5,0

O fluxograma da Figura 45 apresenta as principais etapas metodológicas usadas no desenvolvimento de argamassas com aglomerantes ecoeficientes.

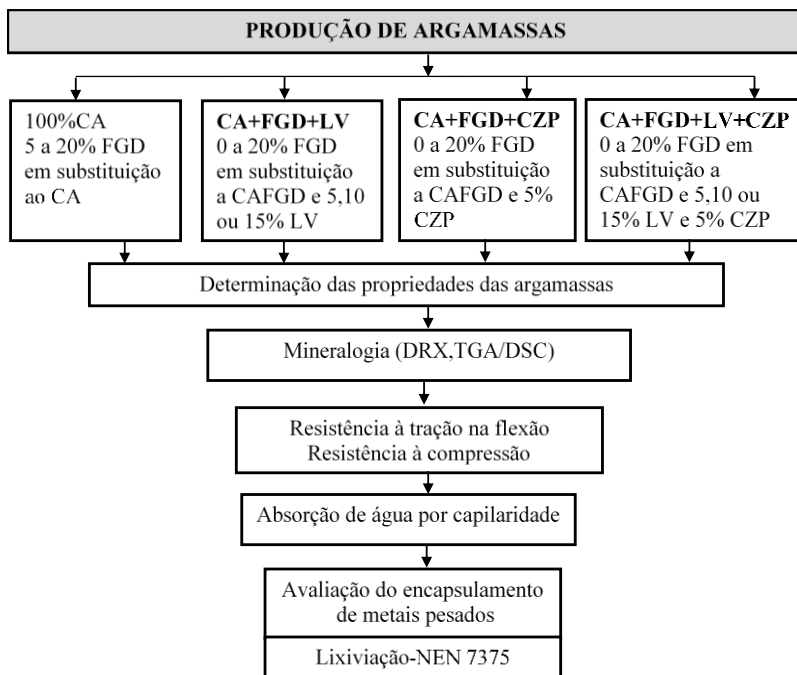


Figura 45– Fluxograma do programa experimental – Produção de argamassas com aglomerantes ecoeficientes

3.3.4.1 Investigação dos compostos hidratados

A investigação dos compostos hidratados foi realizada em todas as argamassas com 28 dias de idade por meio das técnicas de difratometria de raios-X, análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Estas argamassas foram produzidas com 5x10cm. Para não utilizar óleo desmoldante, as faces e o fundo dos moldes foram revestidos com papel transparência.

Após a desmoldagem, as argamassas foram envolvidas em plástico e alumínio e, posteriormente, mantidas dentro de sala com temperatura e umidade relativa controlada ($T=20\pm3\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $UR=50\pm3\%$) até completar 28 dias de idade, conforme apresentado na Figura 46. Posteriormente, as amostras foram moídas para dimensões inferiores a 0,15 mm e, submetidas às análises DRX e DSC/TGA.



Figura 46– Argamassas envolvidas com plástico e alumínio mantidas em sala climatizada

As análises DSC e TGA foram realizadas por meio de um analisador térmico simultâneo TGA/DSC (SDT Q600- TA Instruments) do Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da Engenharia Civil da UFSC. Porém, a análise DRX foi efetuada por meio do difratômetro de raios-X modelo X-Pert do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) da Engenharia Mecânica da UFSC.

3.3.4.2 Propriedades mecânicas

Os ensaios de resistência à compressão e tração na flexão foram realizados em corpos de prova prismáticos (4x4x16cm). Estes ensaios foram efetuados conforme os métodos estipulados na NBR 13279 (ABNT, 2005) nas argamassas com 28 dias de idade.

Todas as argamassas foram submetidas ao ensaio de resistência à compressão e tração na flexão. Após a desmoldagem, as argamassas foram mantidas ao ar em sala climatizada com temperatura e umidade relativa controlada ($T=20\pm3^{\circ}\text{C}$ e $UR=50\pm3\%$) até a idade de 28 dias.

Para cada tipo de argamassa foram moldados três corpos de prova. Após o ensaio de resistência à tração na flexão, as metades dos corpos de prova foram submetidas ao ensaio de resistência à compressão axial.

A avaliação da resistência à compressão e tração na flexão foi realizada por meio de uma prensa hidráulica com dois módulos, computadorizada da marca Solotest do Laboratório de Materiais de Construção Civil da Engenharia Civil da UFSC (Figuras 47 e 48).



Figura 47– Argamassa na prensa hidráulica: resistência à tração na flexão



Figura 48–Argamassa na prensa hidráulica: resistência à compressão

3.3.4.3 Absorção de água por capilaridade

As propriedades higroscópicas das argamassas estão relacionadas com a transferência de umidade nas construções. Desta forma, é de fundamental importância avaliar estas propriedades para evitar problemas de durabilidade e estanqueidade nas edificações.

A absorção de água por capilaridade das argamassas foi determinada por meio do procedimento utilizado pelo grupo ValoRes. Este procedimento consiste na medida da variação da altura em função do tempo de uma coluna de água contida em um tubo de Mariotte graduado, sendo que esta variação de altura da coluna de água está diretamente relacionada com a quantidade de água absorvida pela amostra (Figura 49).

Através deste experimento foi possível realizar medidas consecutivas para cada unidade de volume ingressado na amostra, sendo que a menor leitura que pode ser obtida neste aparato é de um volume de aproximadamente de $0,5 \text{ cm}^3$. Com a intenção de minimizar a evaporação de água através da superfície dos corpos-de-prova as faces laterais e superior foram envolvidas com filme de PVC.

Através dos dados obtidos de volume de água absorvida foi determinado o volume de água absorvida por secção da amostra, denominado índice de absorção ($I = \text{cm}^3/\text{cm}^2$). Posteriormente, foi obtido o coeficiente de absorção da água ou sorptividade, o qual é a inclinação da reta: índice de absorção *versus* raiz do tempo.

As argamassas para o ensaio de absorção de água por capilaridade foram moldadas em moldes cilíndricos com as dimensões de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura e, as mesmas foram submetidas ao ensaio após 28 dias de idade. Após a desmoldagem, estas amostras foram envolvidas em plástico e alumínio e, mantidas em sala com temperatura e umidade relativa controlada ($T=20\pm3 \text{ }^\circ\text{C}$ e $UR= 50\pm3\%$).

Diferente do ensaio de absorção de água por capilaridade descrito na normalização brasileira (NBR 9779, 1995), em que a primeira leitura do volume de água absorvida é obtida 3 horas após o início do ensaio, no procedimento utilizado neste trabalho, a leitura do volume de água absorvida foi obtida de maneira contínua e desde os primeiros minutos do início de ensaio.



Figura 49– Aparato para o ensaio de absorção de água por capilaridade

3.3.4.4 Avaliação do encapsulamento dos metais pesados – Lixiviação

A avaliação ambiental foi realizada por meio do ensaio de lixiviação, conforme procedimento estabelecido pela norma holandesa NEN 7375 (NNI, 2004).

As argamassas para o ensaio de lixiviação foram produzidas com as dimensões de 4x4x16cm. A fim de evitar o uso de desmoldante, os moldes foram revestidos com papel transparência.

Após a desmoldagem, as argamassas foram envolvidas em plástico e alumínio e mantidas em sala com temperatura e umidade relativa controlada ($T=20\pm3$ °C e $UR= 50\pm3\%$). O ensaio de lixiviação foi realizado em argamassas com 28 dias de idade.

O ensaio de tanque foi realizado em temperatura ambiente de $22 \pm 1^\circ\text{C}$. O lixiviante utilizado no ensaio foi água deionizada. As argamassas foram submersas no lixiviante, em recipiente de acrílico, utilizando-se uma relação líquido/sólido igual a 5, conforme apresentado na Figura 50. Durante o período fixado em cada etapa o recipiente permaneceu fechado.



Figura 50– Argamassas no tanque

A renovação do lixiviante foi realizada em 8 intervalos (6 horas, 1 dia, 2 dias e 6 horas, 4, 9, 16, 36 e 64 dias). O extrato lixiviado em cada um dos oito intervalos foi filtrado à vácuo com o auxílio de um papel filtro de 28 μm .

Para cada um dos oito extratos coletados foram formados dois, um para a medida do pH e o outro para a análise da concentração de metais por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO ALUMINOSO

4.1.1 Análise química

As Tabelas 29 e 30 apresentam a composição química média do cimento aluminoso determinada por meio das técnicas espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX) e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), respectivamente.

Tabela 29: Composição química do cimento aluminoso-EDX

Constituintes EDX	% Óxidos	Desvio Padrão
Al ₂ O ₃	51,696	0,226
CaO	40,571	0,096
TiO ₂	1,226	0,032
Fe ₂ O ₃	0,882	0,012
K ₂ O	0,285	0,017
ZrO ₂	0,467	0,003
PbO	N.I ^a	N.I
MnO	0,18	0,007
SrO	0,12	0,002
MgO	1,136	0,494
Rb ₂ O	N.I	N.I
V ₂ O ₅	0,109	0,016
CrO	N.I	N.I
As ₂ O ₃	N.I	N.I
NiO	0,004	0,002
CuO	0,013	0,002
CdO	N.I	N.I
ZnO	N.I	N.I
SeO ₂	N.I	N.I
SiO ₂	2,883	0,044
NbO	0,027	0,001
Perda ao fogo	0,40	

^a N.I = não identificado.

Tabela 30: Composição química do cimento aluminoso-ICP-MS

Constituintes ICP-MS	Quantidade (mg/kg)
Al	115.220,00 \pm 20.300,00
Ca	158.330,00 \pm 6.510,00
Ti	4.808,00 \pm 150,00
Fe	2.810,00 \pm 60,00
K	1.820,00 \pm 0,03
Zr	1.590,00 \pm 30,00
Pb	1.360 \pm 220
Mn	1080,00 \pm 20,00
Sr	708,48 \pm 11,89
Mg	429,71 \pm 22,26
Rb	115,68 \pm 1,93
V	37,75 \pm 1,13
Cr	36,53 \pm 0,86
As	7,16 \pm 0,90
Ni	5,07 \pm 0,23
Cu	3,32 \pm 0,09
Cd	1,73 \pm 0,11
Zn	< 0,025
Se	<0,002
Si	N.D ^a
Nb	N.D

^{na}.D= não foi possível determinar.

Os resultados da composição química do cimento aluminoso, obtida por meio da técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), mostraram que o cimento aluminoso é composto principalmente por alumínio (**Al**) e cálcio (**Ca**), os

quais correspondem à 95% da composição química do cimento aluminoso.

Os elementos **Pb**, **Rb**, **Cr**, **As**, **Cd**, **Zn** e **Se** foram identificados somente por meio da análise quantitativa (ICP-MS). Os constituintes **Pb**, **Rb**, **Cr** e **As** representam 0,47%; 0,04%; 0,013 e 0,025% da composição química do cimento aluminoso, respectivamente.

4.1.2 Análise mineralógica

A Figura 51 apresenta o difratograma do cimento aluminoso. As fases detectadas no cimento aluminoso foram o aluminato monocálcico (CA), dialuminato de cálcio (CA₂) e gelenita (C₂AS).

O cimento aluminoso deste estudo é composto por 53,10% de CA; 32,12% de C₂AS e 14,78% de CA₂. As quantidades das fases mineralógicas do cimento aluminoso, obtidas a partir da técnica de difratometria de raios-X e metodologia da intensidade integrada (UCHIL et al., 2007; KNISS et al., 2012, SANTOS, 2014), são próximas as quantidades das fases do clínquer do cimento aluminoso avaliado por Liu et al. (2008), o qual apresentou teor de CA igual a 60%, C₂AS entre 25 e 30% e CA₂ igual a 10%.

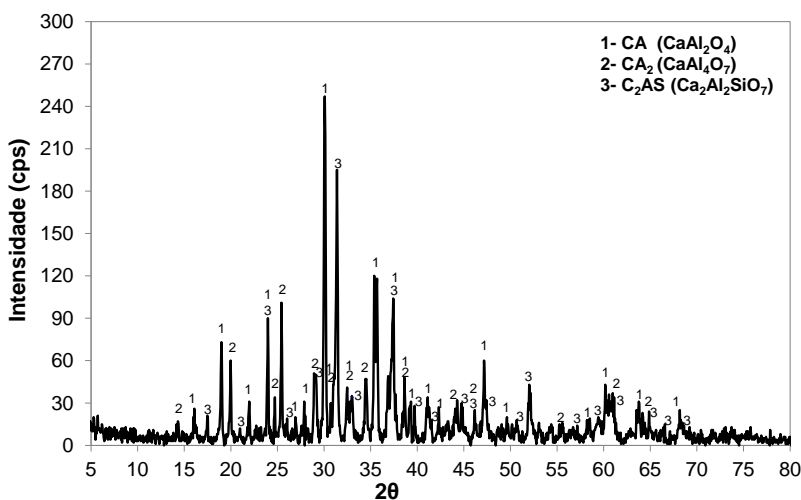


Figura 51– Difratograma do cimento aluminoso

4.1.3 Massa específica e superfície específica

O cimento aluminoso utilizado neste estudo apresentou massa específica de $3,05 \text{ g/cm}^3$ e superfície específica BET de $0,92 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.1.4 Avaliação ambiental

A Tabela 31 apresenta as concentrações dos elementos lixiviados do cimento aluminoso. Os resultados mostraram que o cimento aluminoso não apresenta concentrações lixiviadas acima dos limites listados no anexo F da NBR 10004 (ABNT, 2004).

Tabela 31: Concentrações dos elementos lixiviados da amostra de cimento aluminoso

Elementos	Concentração (mg/L)	Desvio Padrão
Ca	8748,985	58,696
Ti	63,908	22,616
Cu	37,305	4,657
Mn	32,047	10,866
V	24,728	17,838
Sr	22,374	2,450
Zn	13,803	4,132
Fe	11,122	8,197
Ni	9,806	5,594
Zr	3,109	2,171
pH final	11,44	
Condutividade (ms/cm)	6,15	

As concentrações dos elementos solubilizados do cimento aluminoso são apresentadas na Tabela 32. O cimento aluminoso apresentou concentrações solubilizadas de **Fe**, **Cu**, **Zn**, **Se** e **Cd** superiores as concentrações descritas no anexo G da NBR 10004 (ABNT, 2004).

Tabela 32: Concentrações dos elementos solubilizados da amostra de cimento aluminoso

Elementos	Concentração (mg/L)	Desvio Padrão	Limite máx. NBR (mg/L)
Ca	600,069	19,892	-
K	573,796	37,391	-
Ti	34,218	19,356	-
Fe	31,496	6,794	0,30
Cu	30,79	3,741	2,00
Zn	17,934	3,392	5,00
Se	14,262	2,484	0,01
Cd	13,281	3,715	0,005
Sr	7,833	1,89	-
Zr	3,468	1,596	-
pH final	11,85		
Condutividade (µs/cm)	1998,6		

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO GESSO FGD

O gesso FGD foi coletado em uma usina termelétrica do estado do Rio Grande do Sul, seguindo o procedimento de amostragem da NBR 10007 (ABNT, 2004). O gesso FGD *in natura* apresentou teor de umidade de 19,6%.

4.2.1 Análise química

As Tabelas 33 e 34 apresentam a análise química do gesso FGD calcinado a 150°C obtida por meio das técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX) e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), respectivamente.

Tabela 33: Composição química do gesso FGD-EDX

Constituintes EDX	% Óxidos	Desvio Padrão
CaO	51,35	0,16
SO ₃	30,20	0,08
Al ₂ O ₃	1,36	0,07
Fe ₂ O ₃	0,86	0,02
K ₂ O	0,55	0,03
SrO	0,10	0,00
TiO ₂	0,39	0,03
Na ₂ O	N.I ^a	N.I
MnO	0,09	0,01
Cr ₂ O ₃	N.I	N.I
SeO ₂	N.I	N.I
NiO	0,01	0,00
MgO	1,88	0,16
CuO	0,02	0,00
PbO	N.I	N.I
HgO	N.I	N.I
ZnO	N.I	N.I
As ₂ O ₃	N.I	N.I
CdO	0,01	0,00
SiO ₂	4,51	0,06
P ₂ O ₅	1,43	0,05
Perda ao fogo	7,23	

^a N.I = não identificado.

Tabela 34: Composição química do gesso FGD - ICP-MS

Constituintes ICP-MS	Quantidade (mg/kg)
Ca	167.550,00 ± 940
S	N.D ^a
Al	5.060,00 ± 60,00
Fe	3.930,00 ± 30,00
K	1.050,00± 30,00
Sr	394,07 ± 4,08
Ti	124,51 ± 4,05
Na	108,61 ± 5,21
Mn	51,10 ± 0,52
Cr	12,06 ± 0,12
Se	11,87 ± 0,55
Ni	9,33 ± 0,08
Mg	8,60 ± 0,07
Cu	3,58 ± 0,09
Pb	2,92 ± 0,06
Hg	0,024 ± 0,003
Zn	< 0,025
As	<0,01
Cd	<0,005
Si	N.D
P	N.D

^aN.D= não foi possível determinar.

Os principais constituintes do gesso FGD são o **Ca** e **S**. O **Ca** é proveniente do calcário utilizado durante o processo de dessulfurização dos gases e o **S** é proveniente dos gases de combustão da queima de carvão.

Na composição química do gesso FGD, os óxidos **CaO** e **SO₃** representam 81,55% da composição química do gesso FGD. Somando os elementos **SiO₂**, **Al₂O₃** e **Fe₂O₃**, os quais, representam 6,73% da constituição do gesso FGD, este percentual sobe para 88,28%.

Os elementos **Na**, **Cr**, **Se**, **Pb**, **Hg**, **Zn** e **As** foram detectados somente por meio da técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (análise quantitativa). Guan et al. (2009) também identificaram os elementos **Na**, **Cr**, **Pb**, **Hg** e **As** na composição química do gesso FGD.

4.2.2 Análises mineralógica e microestrutural

As Figuras 52 e 53 apresentam os difratogramas do gesso FGD *in natura* e gesso FGD seco a 50°C. A fase mineralógica gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi detectada no gesso FGD *in natura* e gesso FGD seco a 50°C.

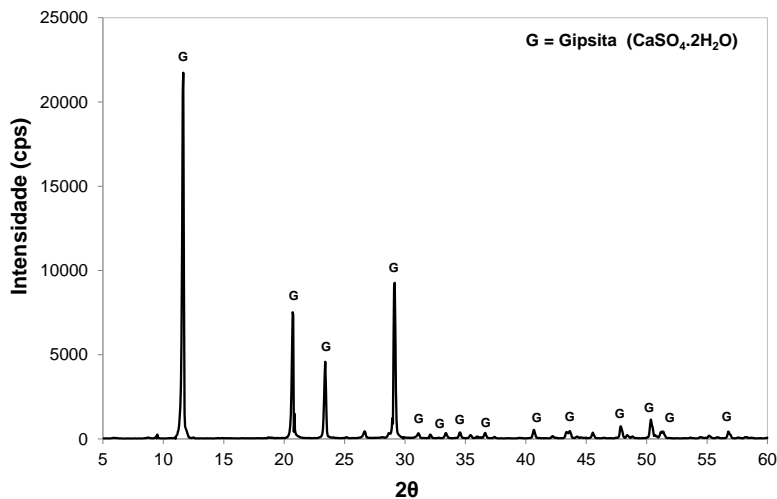


Figura 52– Difratograma do gesso FGD *in natura*

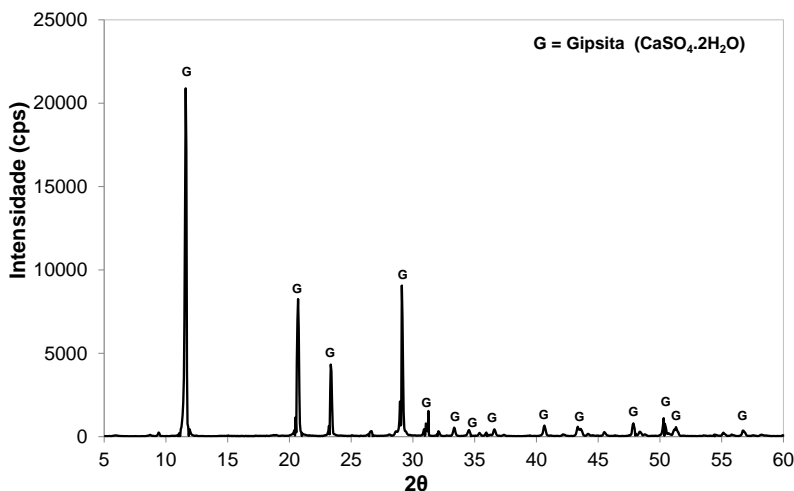


Figura 53– Difratograma do gesso FGD seco a 50°C

As análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e termogravimétrica (TGA) realizadas no gesso FGD *in natura* são apresentadas na Figura 54.

A curva da análise termogravimétrica mostra uma perda de massa entre 20 e 100°C e, a curva da análise de calorimetria diferencial exploratória apresenta um pico endotérmico a 90°C, a qual está associada à perda de água de umidade. A perda de massa entre 120 e 160°C da curva da análise termogravimétrica e, o pico endotérmico a 150°C da curva da análise de calorimetria diferencial de varredura indicam a mudança da fase dihidrato para a fase hemidrato, conforme observado por Guo e Shi (2008). O pequeno pico endotérmico a 165°C da curva DSC corresponde a anidrita III ou anidrita solúvel (CaSO₄· $\frac{1}{2}$ H₂O).

O pico exotérmico a 400°C da curva DSC é atribuído a transição da anidrita III (CaSO₄· $\frac{1}{2}$ H₂O) para anidrita II ou anidrita insolúvel (CaSO₄). O pico exotérmico em torno de 850°C corresponde a transição da anidrita II (CaSO₄) para anidrita I (CaSO₄).

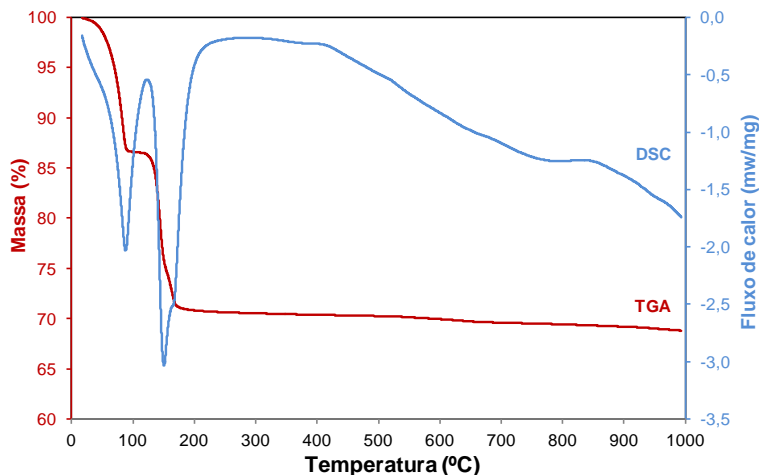


Figura 54– Análises de calorimetria diferencial de exploratória (DSC) e termogravimétrica (TGA) do gesso FGD *in natura*

As análises de calorimetria diferencial de exploratória (DSC) e termogravimétrica (TGA) realizadas no gesso FGD seco a 50°C são apresentadas na Figura 55. As curvas TGA e DSC do gesso FGD seco a 50°C apresentaram o mesmo perfil que as curvas TGA e DSC do gesso FGD *in natura*, exceto, nas temperaturas inferiores a 100°C.

A curva TGA do gesso FGD seco a 50°C apresenta uma pequena perda de massa (0,45%) entre 50 e 100°C e, a curva DSC mostra um pequeno pico endotérmico a 70°C, os quais estão associados a perda de água de umidade. A curva DSC apresentou um pico endotérmico a 90°C, pois a amostra de gesso FGD não foi submetida a análise de calorimetria diferencial de varredura imediatamente após a secagem, adquirindo assim, baixa umidade.

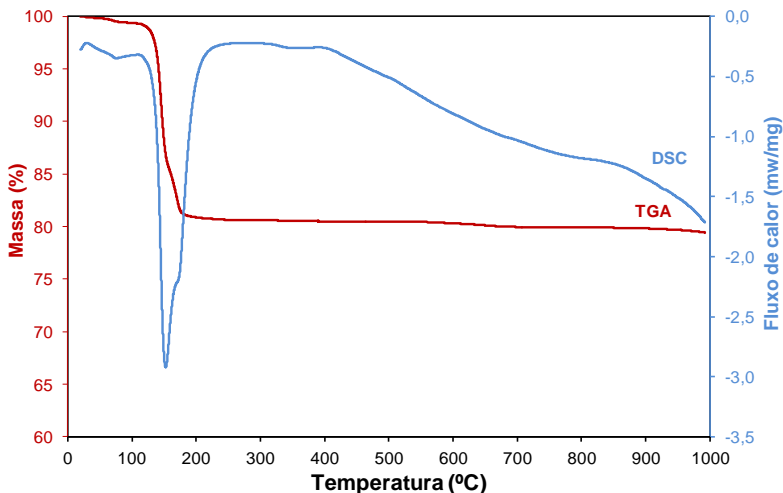


Figura 55– Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e termogravimétrica (TGA) do gesso FGD seco a 50°C

No gesso puro ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a perda de duas moléculas de água representa uma perda de massa teórica de 20,93%. Como a perda de massa do gesso FGD utilizado neste estudo é de 20,02%, o mesmo apresenta 98% de pureza.

A morfologia do gesso FGD moído em moinho de bolas e calcinado a 150°C é apresentada nas Figuras 56 e 57. As imagens da microestrutura do gesso FGD calcinado a 150°C-1h mostram que o mesmo é composto por cristais rômnicos regulares.

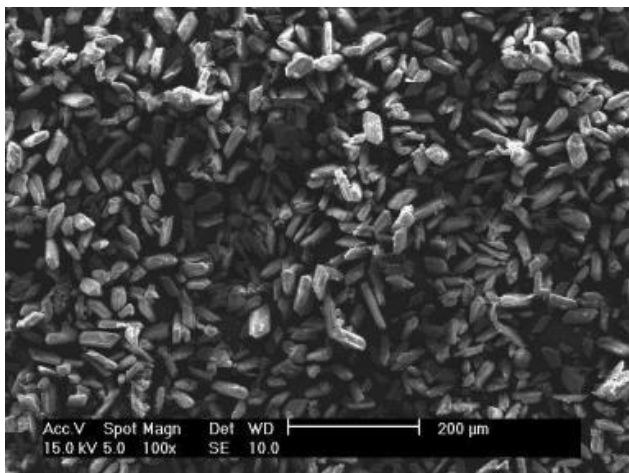


Figura 56– Imagem da microestrutura do gesso FGD calcinado a 150°C-1h com aumento de 100 vezes

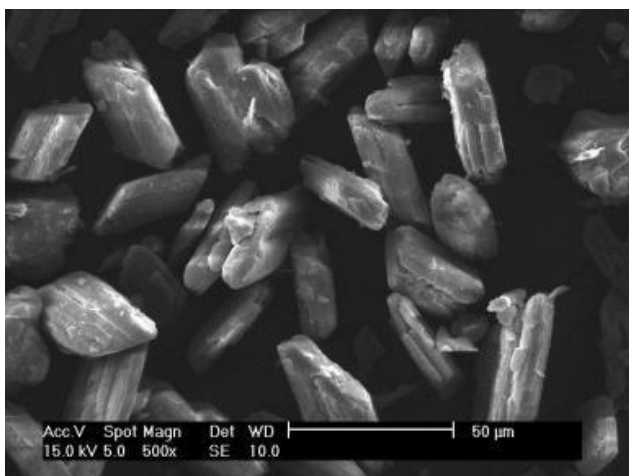


Figura 57– Imagem da microestrutura do gesso FGD calcinado a 150°C com aumento de 500 vezes

4.2.3 Massa específica, superfície específica, distribuição granulométrica e pureza

O gesso FGD a 150°C apresentou massa específica de 2,45 g/cm³. O valor da superfície específica BET do gesso FGD a 150°C utilizado nesta pesquisa é de 3,16 m²/g.

O resultado da composição granulométrica do gesso FGD a 150°C é apresentado na Figura 58. O gesso FGD a 150°C apresentou 100% das suas partículas com diâmetro inferior a 0,35 mm, 50% das suas partículas com diâmetro inferior a 0,027 mm e 30% das suas partículas com diâmetro inferior a 0,020 mm.

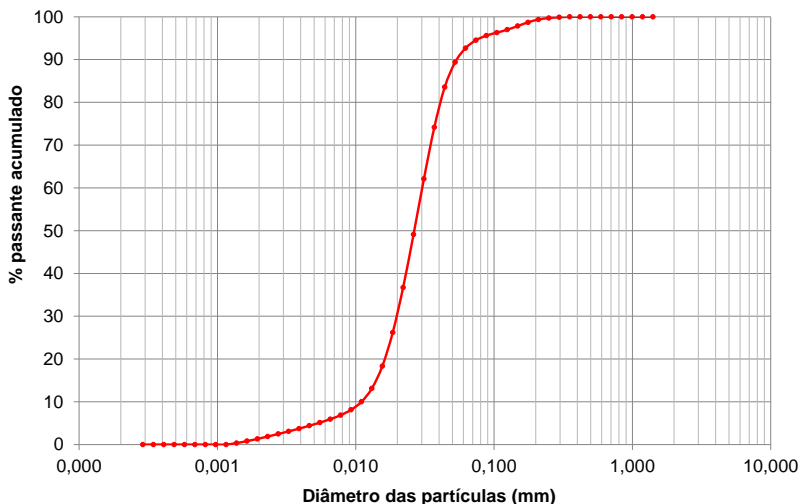


Figura 58– Curva de distribuição granulométrica do gesso FGD a 150°C

4.2.4 Avaliação ambiental

As concentrações dos elementos lixiviados do gesso FGD a 150°C são apresentadas na Tabela 35. Os resultados mostraram que o gesso FGD é um resíduo perigoso (classe I), pois apresentou concentrações de cromo (Cr), arsênio (As) e cádmio (Cd) superiores aos valores limites definidos pelo anexo F da NBR 10004 (ABNT, 2004).

Ayuso et al. (2008) e Leiva et al. (2010) também detectaram a presença dos metais pesados cromo, arsênio e cádmio nas concentrações lixiviadas do gesso FGD, entretanto, as concentrações lixiviadas destes metais pesados foram inferiores as concentrações lixiviadas limites estabelecidas na normalização europeia (EN 12457- 4).

Tabela 35: Concentrações dos elementos lixiviados da amostra de gesso FGD

Elementos	Concentração (mg/L)	Desvio Padrão	Limite máx. NBR (mg/L)
Ca	1207,051	24,196	-
Fe	82,257	7,969	-
Ti	49,689	23,533	-
Cr	36,085	12,658	5,00
Cu	23,842	4,125	-
Mn	23,269	9,61	-
Zn	14,003	3,574	-
Ni	11,135	4,926	-
Sr	8,954	2,059	-
As	8,548	2,706	1,00
Cd	5,701	4,662	0,50
pH final	5,22		
Condutividade (µs/cm)	6,95		

As concentrações dos elementos solubilizados da amostra de gesso FGD calcinado a 150°C são apresentadas na Tabela 36. Os elementos arsênio (As), cádmio (Cd), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn) apresentaram concentrações solubilizadas superiores aos limites recomendados no anexo G da NBR 10004 (ABNT, 2004).

Tabela 36: Concentrações dos elementos solubilizados da amostra de gesso FGD

Elementos	Concentração (mg/L)	Desvio Padrão	Limite máx. NBR (mg/L)
Ca	1099,554	71,449	-
K	419,534	143,58	-
Fe	121,055	9,551	0,30
Ti	67,939	20,661	-
Cu	29,665	3,721	2,00
Mn	27,966	8,463	0,10
Cd	23,296	4,47	0,005
Zn	15,417	3,378	5,00
Ni	8,117	4,586	-
As	5,258	2,572	0,01
Sr	5,019	1,08	
pH final	9,11		
Condutividade (ms/cm)	3,38		

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA

A lama vermelha utilizada neste estudo foi coletada em uma indústria de alumina localizada na região norte do Brasil, seguindo o procedimento de amostragem da NBR 10007 (ABNT, 2004). A lama vermelha *in natura* apresentou teor de umidade de 40,15%.

4.3.1 Análise química

As Tabelas 37 e 38 apresentam a composição química da lama vermelha a 600°C obtida por meio das técnicas espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX) e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), respectivamente.

Tabela 37: Composição química da lama vermelha - EDX

Constituintes EDX	% Óxidos	Desvio Padrão
Fe ₂ O ₃	31,572	0,073
Al ₂ O ₃	23,940	0,229
SiO ₂	13,701	0,111
Na ₂ O	13,206	0,554
TiO ₂	5,139	0,051
CaO	1,216	0,020
ZrO ₂	1,000	0,007
MnO	0,107	0,007
K ₂ O	0,084	0,025
V ₂ O ₅	0,208	0,018
Cr ₂ O ₃	0,069	0,007
MgO	N.I ^b	N.I
SrO	0,014	0,001
PbO	N.I	N.I
ZnO	N.I	N.I
As ₂ O ₃	0,009	0,002
CuO	0,028	0,004
NiO	N.I	N.I
SeO ₂	0,004	0,002
CdO	0,017	0,003
Rb ₂ O	0,004	0,001
Y ₂ O ₃	0,013	0,002
SO ₃	0,070	0,006
Perda ao fogo	9,60	

^a N.I = não identificado.

Tabela 38: Composição química da lama vermelha – ICP-MS

Constituintes ICP-MS	Quantidade (mg/kg)
Fe	248.670,00 ± 1.880,00
Al	172.430,00 ± 690,00
Si	N.D ^a
Na	124.290,00 ± 1.070,00
Ti	31.400,00± 250,00
Ca	5.260,00 ± 300
Zr	1.417,70 ± 19,58
Mn	1.138,78 ± 6,54
K	925,14 ± 15,09
V	599,73 ± 9,71
Cr	297,27 ± 5,22
Mg	221,39 ± 2,56
Sr	101,24 ± 1,47
Pb	99,33 ± 1,07
Zn	64,25 ± 1,53
As	24,24 ± 1,20
Cu	23,00 ± 0,24
Ni	6,00 ± 0,15
Se	4,42 ± 1,10
Cd	1,63 ± 0,10
Rb	1,12 ± 0,03
Y	N.D
S	N.D

^aN.D= não foi possível determinar.

A lama vermelha é composta principalmente por **Fe**, **Al**, **Si** e **Na**. Os três primeiros constituintes são resultantes da composição química da bauxita. Porém, o **Na** é proveniente do hidróxido de sódio utilizado durante a etapa da digestão do processo Bayer.

Na composição química da lama vermelha determinada por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX), os óxidos **Fe₂O₃**, **Al₂O₃**, **SiO₂** representam 69,21% da composição química da lama vermelha. Ao incluir o **Na₂O**, este percentual sobe para 82,42%.

Pesquisadores como Freitas (2003), Hildebrando et al. (2006) e Montini et al. (2009) também observaram que a lama vermelha é composta principalmente por Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 .

Os elementos **Mg**, **Pb**, **Zn** e **Ni** foram detectados somente por meio da técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

4.3.2 Análise mineralógica

A Figura 59 apresenta o difratograma da lama vermelha seca a 100°C. As fases detectadas na lama vermelha seca foram a chantalita (1), $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$ (2), gibbsita (3), hematita (4), quartzo (5) e calcita (6).

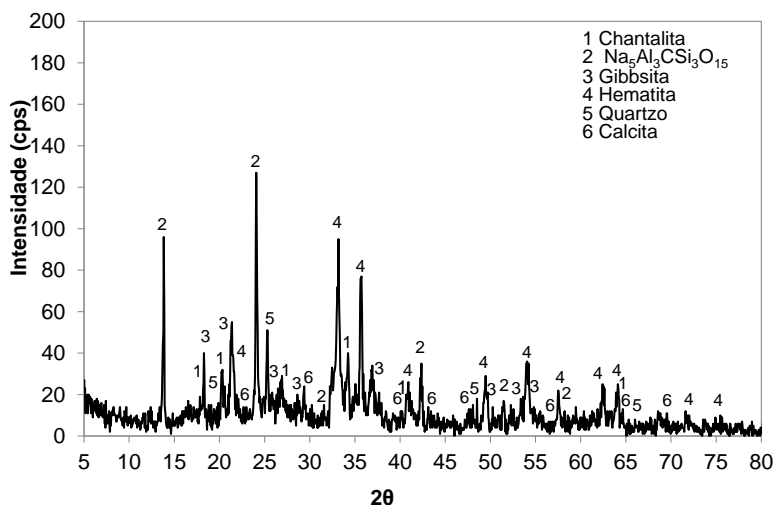


Figura 59– Difratograma da lama vermelha a 100°C

O difratograma da lama vermelha calcinada a 600°C é apresentado na Figura 60. As fases detectadas na LV a 600 °C foram a chantalita (1), $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$ (2), hematita (3), quartzo (4) e calcita (5). Diferente da lama vermelha seca a 100 °C, a LV a 600 °C não apresentou a fase mineralógica gibbsita. Isto ocorreu devido a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) encontrada na LV seca ser transformada na forma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na amostra de LV calcinada a 600 °C.

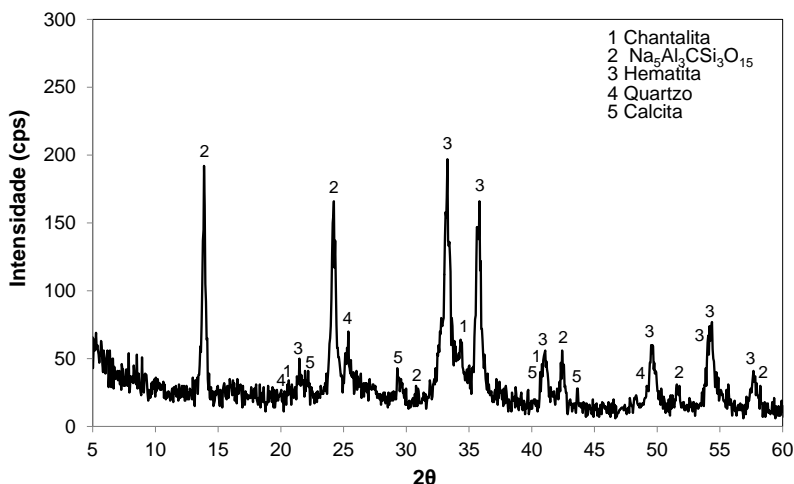


Figura 60– Difratoograma da lama vermelha a 600°C

A Figura 61 apresenta as análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e termogravimétrica (TGA) da lama vermelha seca a 100°C.

A perda de massa no intervalo de 20 a 200°C da curva TGA e, o pico endotérmico a 80 °C são atribuídos a evaporação da água adsorvida fisicamente. Entretanto, o pico endotérmico da curva DSC a 200°C é correspondente a desidroxilação dos hidratos de ferro presentes na LV. Os dois picos endotérmicos da curva DSC a 270 e 340 °C estão associados a desidratação da gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) para formar ambos boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$) e $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O pico endotérmico a 620°C da curva DSC está associado a decomposição da calcita. O pico exotérmico a 890°C da curva DSC corresponde a transição da fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$ para fase NaAlSiO_4 (nefelina).

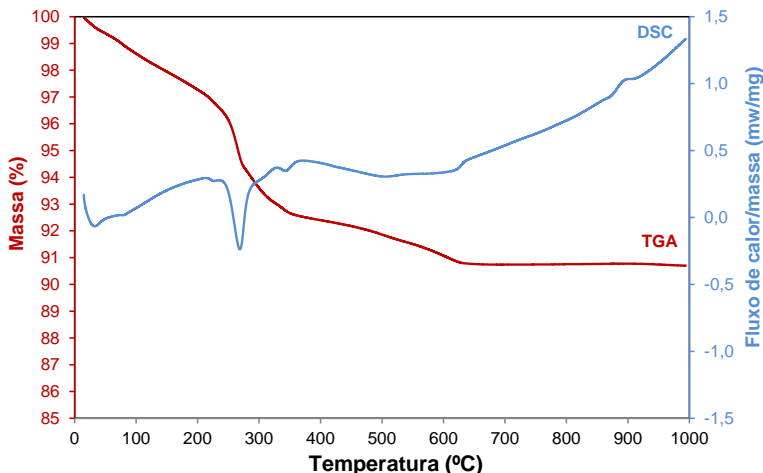


Figura 61– Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TGA) da lama vermelha seca a 100°C

As imagens das microestruturas da lama vermelha seca e calcinada a 600°C são apresentadas nas Figuras 62 e 63, respectivamente. As imagens mostram que as partículas da lama vermelha seca e calcinada a 600°C são esféricas. As partículas maiores nas imagens das microestruturas são partículas de lama vermelha aglomeradas.

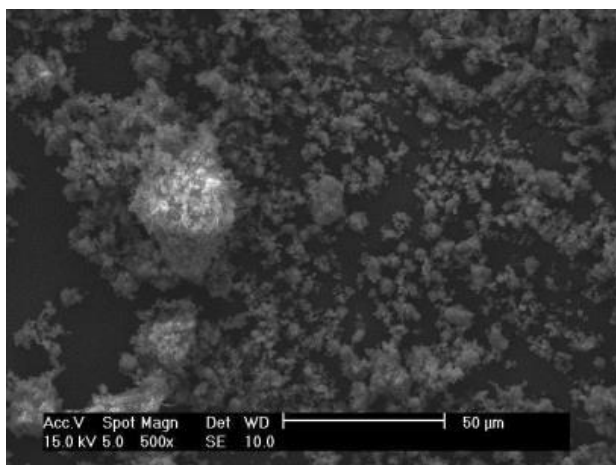


Figura 62– Imagem da microestrutura da lama vermelha seca a 100°C

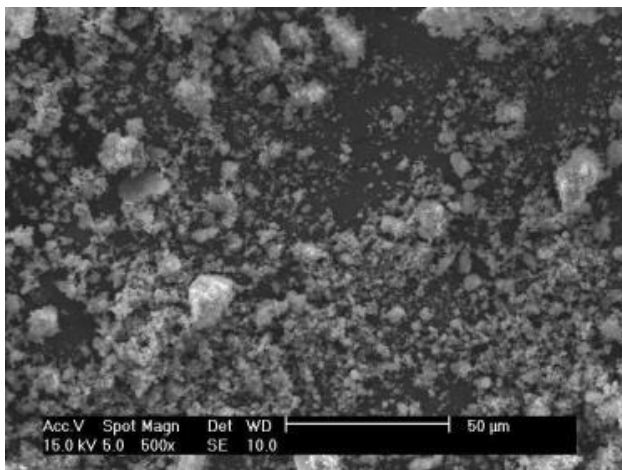


Figura 63– Imagem da microestrutura da lama vermelha a 600°C

4.3.3 Massa específica, superfície específica e distribuição granulométrica

A lama vermelha a 600 °C apresentou massa específica de 2,77 g/cm³ e superfície específica BET igual a 16,24 m²/g.

A Figura 64 apresenta a curva granulométrica da lama vermelha a 600 °C. Os resultados da análise granulométrica mostram que o tamanho máximo das partículas da LV a 600 °C é inferior à 30 μm (0,03 mm) e o tamanho médio das partículas é de 4 μm (0,004 mm).

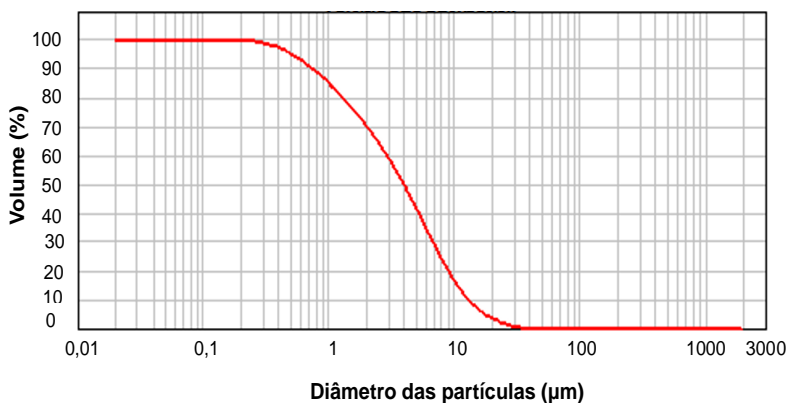


Figura 64–Curva de distribuição granulométrica da lama vermelha a 600 °C

4.3.4 Avaliação ambiental

As concentrações dos elementos lixiviados da lama vermelha são apresentadas na Tabela 39. A amostra de lama vermelha foi classificada como resíduo perigoso (classe I), pois apresentou concentrações de cromo e selênio acima dos valores limites estabelecidos pelo anexo F da NBR 10004 (ABNT, 2004).

Tabela 39: Concentrações dos elementos lixiviados da amostra de lama vermelha

Elementos	Concentração (mg/L)	Desvio Padrão	Limite máx. NBR (mg/L)
Ca	451,296	18,531	-
Fe	41,007	7,215	-
Cr	28,873	11,277	5,00
Mn	31,71	8,729	-
Cu	26,832	4,041	-
Se	4,676	2,572	1,00
Rb	3,519	2,149	-
pH final	6,86		
Condutividade (ms/cm)	6,46		

As concentrações dos elementos solubilizados da amostra de lama vermelha são apresentadas na Tabela 40. Os elementos **As**, **Cd**, **Cu**, **Cr**, **Fe** e **Zn** apresentaram concentrações superiores aos limites recomendados no anexo G da NBR 10004 (ABNT, 2004).

Tabela 40: Concentrações dos elementos solubilizados da amostra de LV seca

Elementos	Concentração (mg/L)	Desvio Padrão	Limite máx. NBR (mg/L)
Ca	71,722	57,099	-
Cr	40,023	11,135	0,050
Mn	37,207	9,677	0,100
Cu	33,759	4,247	2,000
Fe	20,816	7,425	0,300
Ni	16,06	5,007	-
Cd	15,096	4,565	0,005
Zn	14,097	3,454	5,000
Sr	8,225	1,924	-
Rb	5,32	2,276	-
As	3,611	2,77	0,010
pH final	10,28		
Condutividade (ms/cm)	3,21		

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA PESADA

A cinza pesada foi coletada na usina termoeletrica Jorge Lacerda localizada no município de Capivari de Baixo (SC), seguindo o procedimento de amostragem da NBR 10007 (ABNT, 2004). A cinza pesada *in natura* apresentou teor de umidade de 41,5%.

4.4.1 Análise química

As Tabelas 41 e 42 apresentam a análise química da cinza pesada seca a 100°C obtida por meio das técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX) e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), respectivamente.

Tabela 41: Composição química da cinza pesada - EDX

Constituintes EDX	% Óxidos	Desvio Padrão
SiO ₂	48,908	0,141
Al ₂ O ₃	29,987	0,160
Fe ₂ O ₃	5,460	0,025
K ₂ O	5,746	0,043
CaO	1,675	0,023
TiO ₂	2,132	0,033
ZrO ₂	0,161	0,002
ZnO	0,039	0,002
V ₂ O ₅	0,092	0,014
MnO	0,014	0,005
Cr ₂ O ₃	0,055	0,007
Rb ₂ O	0,033	0,001
SrO	0,027	0,001
PbO	N.I ^a	N.I
CuO	0,021	0,002
As ₂ O ₃	0,008	0,001
CdO	0,008	0,002
SeO ₂	N.I	N.I
SO ₃	0,285	0,009
Perda ao fogo	5,35	

^a N.I = não identificado.

Tabela 42: Composição química da cinza pesada – ICP-MS

Constituintes ICP-MS	Quantidade (mg/kg)
Si	N.D ^a
Al	89.400,00 ± 970
Fe	26.030,00 ± 100
K	19.900 ± 160
Ca	11.090,00 ± 250
Ti	6.430,00 ± 40
Zr	538,80 ± 5,94
Zn	213,84 ± 1,66
V	202,70 ± 0,84
Mn	193,65 ± 1,01
Cr	120,01 ± 0,89
Rb	115,68 ± 1,93
Sr	104,42 ± 1,89
Pb	42,71 ± 0,18
Cu	42,64 ± 0,29
As	21,51 ± 0,67
Cd	1,00 ± 0,03
Se	<0,002
S	N.D

^aN.D= não foi possível determinar.

Na composição química da cinza pesada, obtida por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX), os elementos **Si** e **Al** representam 78,9% da composição da cinza pesada. Incluindo o **Fe**, este percentual sobe para 84,4%.

4.4.2 Análise mineralógica

A Figura 65 apresenta o difratograma da cinza pesada seca a 100 °C. As fases mineralógicas identificadas na cinza pesada foram o quartzo – SiO₂ (1) e a mulita- 3Al₂O₃.2SiO₂ (2).

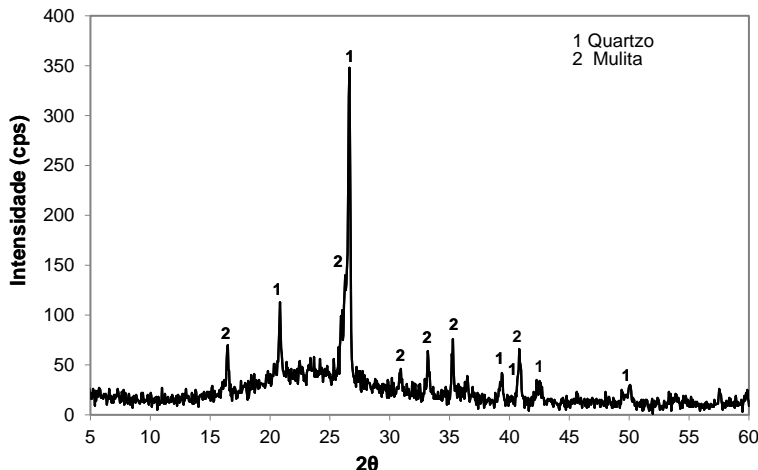


Figura 65– Difratoograma da cinza pesada seca a 100°C

4.4.3 Massa específica, superfície específica e distribuição granulométrica

A cinza pesada apresentou massa específica de 1,96 g/cm³ e superfície específica BET de 17,97 m²/g.

A curva granulométrica da cinza pesada seca a 100 °C é apresentada na Figura 66. A cinza pesada apresentou 100% das suas partículas com diâmetro inferior a 0,20 mm, 50% das suas partículas com diâmetro inferior a 0,068 mm e 30% das suas partículas com diâmetro inferior a 0,040 mm.

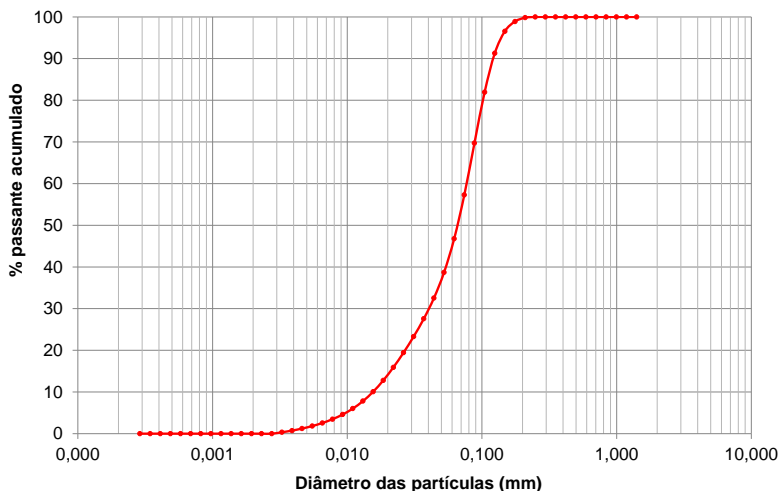


Figura 66– Curva de distribuição granulométrica da cinza pesada seca a 100 °C

4.4.4 Avaliação ambiental

A Tabela 43 apresenta as concentrações dos elementos lixiviados da cinza pesada seca a 100 °C. A amostra de cinza pesada foi classificada como resíduo perigoso (classe I), pois apresentou concentrações de **Cr**, **Pb** e **Se** acima dos valores limites estabelecidos pela NBR 10004 (ABNT, 2004).

Tabela 43: Concentrações dos elementos lixiviados da amostra de cinza pesada

Elementos	Concentração (mg/L)	Desvio Padrão	Limite máx. NBR (mg/L)
Ca	105,957	60,171	-
Fe	50,445	7,667	-
Cr	31,24	12,029	5,00
Cu	29,349	4,282	-
Pb	16,58	8,136	1,00
Se	11,694	2,655	1,00
Rb	8,462	2,344	-
Sr	5,038	2,137	-
pH final	5,33		
Condutividade (ms/cm)	4,78		

A Tabela 44 apresenta as concentrações dos elementos solubilizados da cinza pesada seca a 100 °C. As concentrações solubilizadas dos elementos **Cu**, **Cr**, **Fe**, **Cd** e **As** foram superiores aos limites recomendados no anexo G da NBR 10004 (ABNT, 2004).

Tabela 44:Concentrações dos elementos solubilizados da amostra de cinza pesada

Elementos	Concentração (mg/L)	Desvio Padrão	Limite máx. NBR (mg/L)
Cu	41,127	4,472	2,000
Cr	29,845	12,944	0,050
Fe	24,863	7,75	0,300
Zn	22,952	3,878	-
Cd	14,928	4,543	0,005
Rb	10,412	2,453	-
Sr	9,681	2,245	-
Zr	7,583	2,087	-
As	5,847	2,987	0,010
pH final	9,55		
Condutividade (µs/cm)	455,7		

4.5 ESTUDOS DE DOSAGEM DOS AGLOMERANTES EM PASTAS

4.5.1 Relação água/aglomerante e aditivos plastificantes

A relação água/aglomerante foi definida por meio da análise da trabalhabilidade das pastas. Foram produzidas pastas com 100% de cimento aluminoso, relação a/agl. 0,35 e 0,1% de aditivos superplastificante ou hiperplastificantes.

Com o propósito de avaliar o desempenho de quatro tipos de aditivos à base de éter policarboxílico, as pastas foram produzidas com superplastificante GLENIUM 51 ou hiperplastificantes GLENIUM 160 SCC, GLENIUM 3400 NV ou TEC FLOW 8000.

O diâmetro médio de espalhamento das pastas ao longo do tempo é apresentado na Figura 67 (miniabatimento de tronco de cone). A pasta com 0,1% de aditivo hiperplastificante TEC FLOW 8000 apresentou diâmetro de espalhamento médio maior do que o diâmetro de espalhamento médio das pastas produzidas com os demais aditivos.

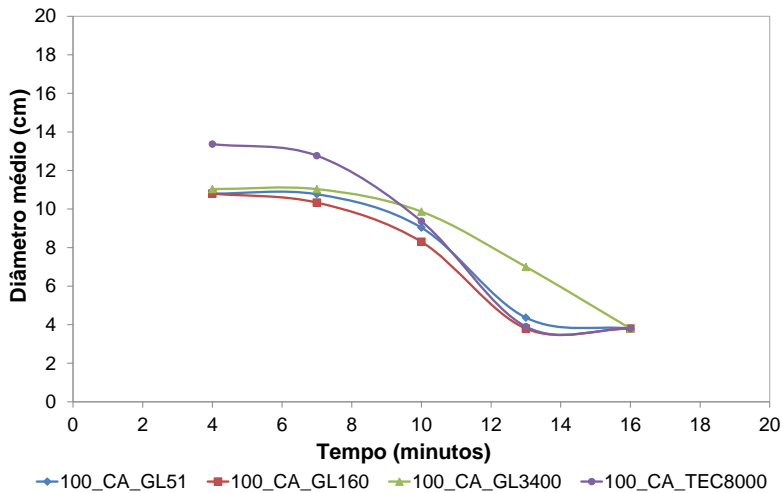


Figura 67– Diâmetro médio de espalhamento ao longo do tempo das pastas com cimento aluminoso, aditivos superplastificante ou hiperplastificantes

A fim de avaliar a influência da substituição do cimento aluminoso por lama vermelha e gesso FGD na trabalhabilidade das pastas, as mesmas foram produzidas com 50%CA+50%LV e 35%CA+50%LV+15% FGD, relação a/agl. de 0,35 e 0,1% de aditivo hiperplastificante TEC FLOW 8000 (Tabela 45).

Tabela 45: Dosagem das pastas com cimento aluminoso, lama vermelha e gesso FGD

Amostra	CA (%)	LV (%)	FGD (%)	Aditivo (%)	Relação a/agl.
50%CA+50%LV	50,00	50,00	0,00	0,1	0,35
35%CA+50%LV+15%FGD	35,00	50,00	15,00	0,1	0,35

As pastas com 50%CA+50%LV e 35%CA+50%LV+15%FGD apresentaram diâmetro médio de espalhamento de 3,8 cm. A substituição do cimento aluminoso por lama vermelha e gesso FGD reduziu o diâmetro de espalhamento das pastas. Isto é devido a lama vermelha e o gesso FGD apresentarem superfície específica maior (LV= 16,24 m²/g; FGD=3,16 m²/g) do que a superfície específica BET do cimento aluminoso (0,92m²/g), assim, demandando maior quantidade de água na mistura.

Como as pastas confeccionadas com cimento aluminoso, lama vermelha, gesso FGD, relação a/agl. 0,35 e 0,1% de aditivo TEC FLOW

8000 apresentaram diâmetro de espalhamento inferior ao diâmetro de espalhamento da amostra referência (100% CA), as pastas e argamassas deste estudo foram produzidas com relação a/agl. de 0,4.

4.5.2 Aditivos retardadores

A fim de aumentar o tempo de início de pega das amostras produzidas com até 35% gesso FGD, foi avaliada a compatibilidade entre os aglomerantes e os aditivos retardadores ácido cítrico e ácido tartárico por meio dos ensaios de calor de hidratação e miniabatimento de tronco de cone.

Para o estudo de compatibilidade foram adotados os percentuais de 30 e 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso. A Tabela 46 apresenta a dosagem dos materiais utilizados na produção das pastas com 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso e ácido cítrico ou ácido tartárico.

Tabela 46: Dosagem das pastas com 65% de cimento aluminoso, 35% de gesso FGD e aditivos retardadores

Amostra	CA (%)	FGD (%)	Ác.cít. (%)	Ác. tart. (%)	a/agl .
65%CA+35%FGD – REF	65,00	35,00	-	-	0,40
65%CA+35%FGD- 0,025 cít.	65,00	35,00	0,025	-	0,40
65%CA+35%FGD- 0,05 cít.	65,00	35,00	0,050	-	0,40
65%CA+35%FGD- 0,15 cít.	65,00	35,00	0,150	-	0,40
65%CA+35%FGD- 0,025 tart.	65,00	35,00	-	0,025	0,40
65%CA+35%FGD- 0,05 tart.	65,00	35,00	-	0,050	0,40
65%CA+35%FGD- 0,1 tart.	65,00	35,00	-	0,100	0,40
65%CA+35%FGD- 0,2 tart.	65,00	35,00	-	0,200	0,40
65%CA+35%FGD- 0,3 tart.	65,00	35,00	-	0,300	0,40
65%CA+35%FGD- 0,4 tart.	65,00	35,00	-	0,400	0,40

As Figuras 68 e 69 apresentam as variações das temperaturas das pastas com ácido cítrico ou tartárico e da pasta referência ao longo do tempo. As curvas temperatura \times tempo das pastas produzidas com 0,025 a 0,15% de ácido cítrico e 0,025 a 0,4% de ácido tartárico apresentaram dois picos. O primeiro pico está associado a dissociação do hemidrato em Ca^{2+} e $(\text{SO}_4)^{-2}$ e a precipitação do dihidrato. O segundo pico está relacionado com a formação da etringita.

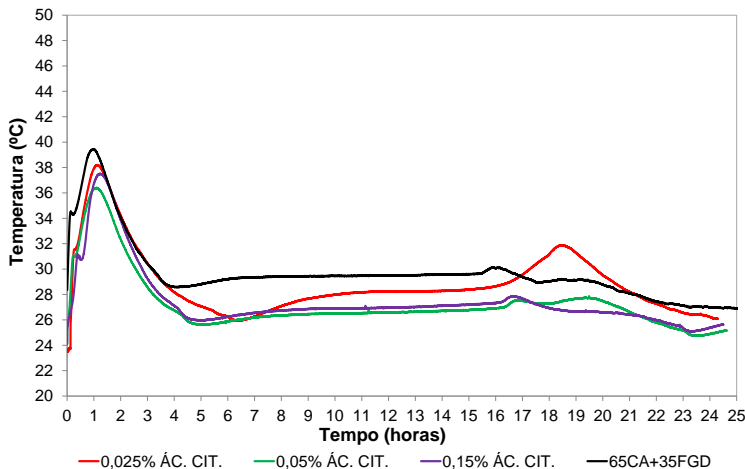


Figura 68-Temperaturas das pastas com 0,025 a 0,15% de ácido cítrico e da pasta referência ao longo do tempo

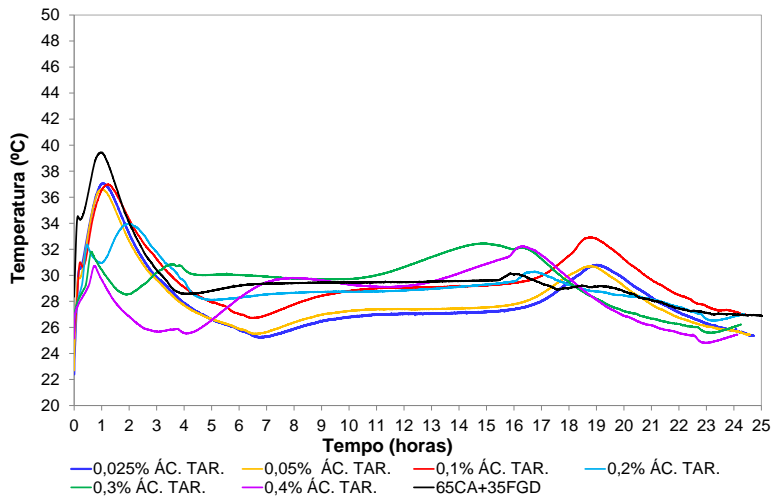


Figura 69-Temperaturas das pastas com 0,025 a 0,4% de ácido tartárico e da pasta referência ao longo do tempo

Em geral, quanto maior o teor de ácido cítrico ou tartárico, maiores os períodos de dormência e aceleração. Além disso, as pastas produzidas com 65%CA+35%FGD apresentaram temperatura de hidratação menor do que a temperatura de hidratação da pasta de referência (sem aditivos), pois a adição dos ácidos reduziu as reações de hidratação, liberando menos calor.

As curvas temperatura \times tempo das pastas produzidas com 65%CA+ 35% FGD e ácido tartárico mostraram que as adições de 0,2% a 0,4% de ácido tartárico reduzem a temperatura de hidratação e a intensidade do segundo pico correspondente a formação da etringita. Isto pode ser relacionado com a diminuição das reações de hidratação causadas pelo excesso de ácido tartárico na mistura.

O tempo para formação do primeiro pico (P1) das curvas tempo \times temperatura e a temperatura máxima de hidratação das pastas com 65%CA+ 35%FGD e ácido cítrico ou tartárico são apresentados no Apêndice 1. Em geral, quanto maior a adição de ácido cítrico ou tartárico, maior o tempo para formação do primeiro pico. Entretanto, somente as pastas produzidas com 0,15% de ácido cítrico e 0,20 a 0,4% de ácido tartárico apresentaram o primeiro pico após 20 minutos do início da mistura.

Nas pastas produzidas com 70%CA+30%FGD foi adicionado 0,025; 0,05; 0,10; 0,12 e 0,15% de ácido cítrico ou 0,025; 0,05; 0,10; 0,12 e 0,20% de ácido tartárico. A Tabela 47 apresenta a dosagem dos materiais utilizados na produção das pastas com 30% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso e ácido cítrico ou ácido tartárico.

Tabela 47: Dosagem das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD e aditivos retardadores

Amostra	CA (%)	FGD (%)	a/agl.	Ác. cít. (%)	Ác. tart. (%)
70%CA+30%FGD - 0,02 cít.	70,00	30,00	0,40	0,02	-
70%CA+30%FGD - 0,05 cít.	70,00	30,00	0,40	0,05	-
70%CA+30%FGD - 0,10 cít.	70,00	30,00	0,40	0,10	-
70%CA+30%FGD - 0,12 cít.	70,00	30,00	0,40	0,12	-
70%CA+30%FGD - 0,15 cít.	70,00	30,00	0,40	0,15	-
70%CA+30%FGD - 0,02 tart.	70,00	30,00	0,40	-	0,02
70%CA+30%FGD - 0,05 tart.	70,00	30,00	0,40	-	0,15
70%CA+30%FGD - 0,10 tart.	70,00	30,00	0,40	-	0,10
70%CA+30%FGD - 0,12 tart.	70,00	30,00	0,40	-	0,12
70%CA+30%FGD - 0,20 tart.	70,00	30,00	0,40	-	0,20

As Figuras 70 e 71 apresentam as curvas temperatura \times tempo das pastas com 70% CA+30%FGD e 0,02 a 0,15% de ácido cítrico ou 0,02 a 0,2% de ácido tartárico, respectivamente. As curvas das pastas com 30% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso apresentaram os mesmos picos que as pastas com 35% de gesso FGD.

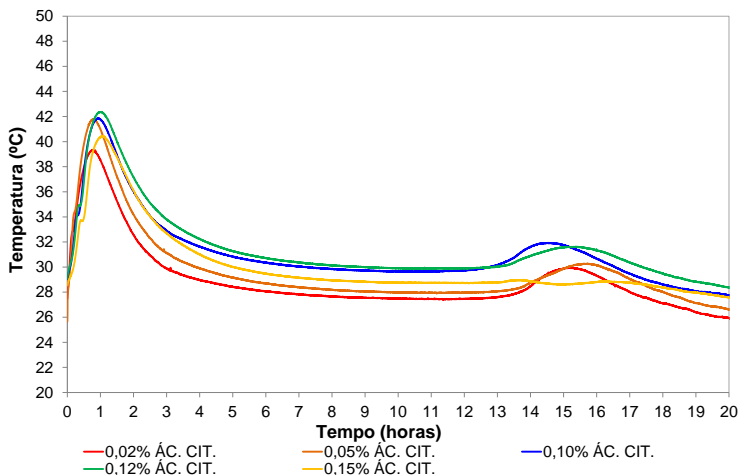


Figura 70-Temperaturas das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD e 0,02 a 0,15% de ácido cítrico

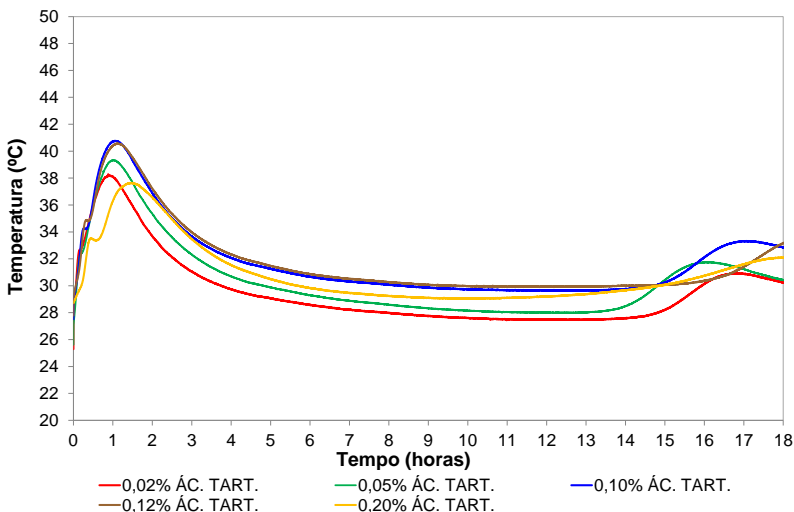


Figura 71- Temperaturas das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD e 0,02 a 0,20% de ácido cítrico

Nas pastas com 30% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso, quanto maior a adição de ácido cítrico ou tartárico, maior o tempo para formação do primeiro pico (P1) (Apêndice 1). Apesar das pastas com 0,15% de ácido cítrico e 0,20% de ácido tartárico apresentarem o primeiro pico após 20 minutos do início da mistura, as mesmas apresentaram temperaturas de hidratação menores do que as temperaturas de hidratação das pastas produzidas com menores teores de aditivos retardadores. A redução da temperatura de hidratação está relacionada com a redução das reações exotérmicas e, conseqüentemente, menor formação dos produtos de hidratação.

Os diâmetros de espalhamento ao longo do tempo das pastas com 70%CA+30%FGD e aditivos retardadores (ácido cítrico e ácido tartárico) são apresentados na Figura 72.

As pastas com ácido cítrico apresentaram diâmetro médio de espalhamento maior do que o diâmetro de espalhamento das pastas com ácido tartárico. Além disso, quanto maior o teor de aditivo retardador, maior o diâmetro de espalhamento das pastas. Entretanto, o diâmetro médio de espalhamento das pastas com os aditivos retardadores foi inferior a 5 cm.

As pastas com 0,15% de ácido cítrico e 0,20% de ácido tartárico apresentaram os maiores diâmetros médios de espalhamento ao longo do tempo, respectivamente.

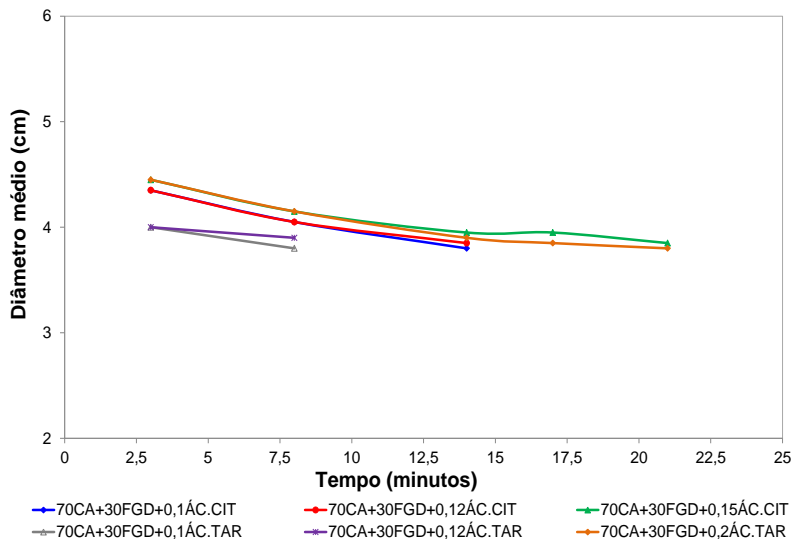


Figura 72– Diâmetro médio de espalhamento ao longo do tempo das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD e aditivos retardadores

A Figura 73 mostra o tempo para formação do primeiro pico (P1) em função do teor de aditivo retardador (ácido cítrico ou tartárico) das pastas com 70%CA+30%FGD e 65%CA+35%FGD. O tempo para formação do primeiro pico é maior nas pastas com 70%CA+30%FGD do que o tempo para formação do primeiro pico das pastas com 65%CA+35%FGD. Isto era esperado visto que substituição do cimento aluminoso por gesso FGD acelera as reações de hidratação.

Além disso, o tempo para formação do primeiro pico nas pastas com ácido cítrico foi maior do que o tempo para formação do primeiro pico nas pastas com ácido tartárico.

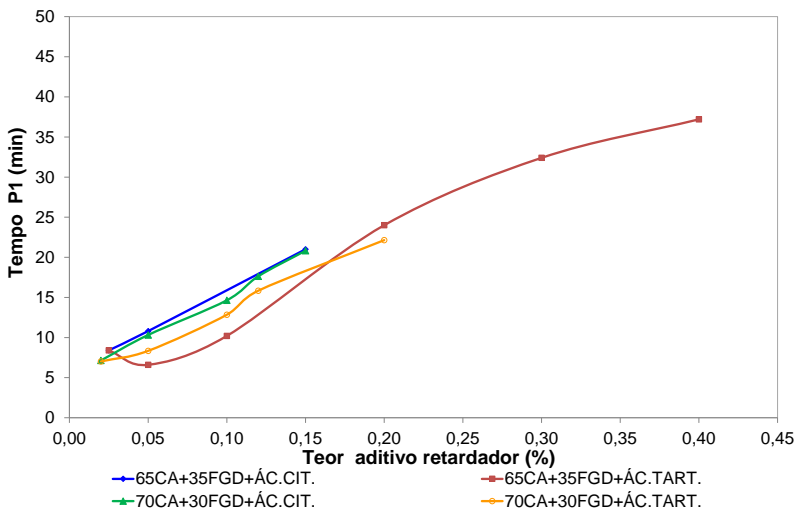


Figura 73– Tempo para formação do primeiro pico em função do teor de aditivo retardador das pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD

4.5.3 Aditivo hiperplastificante e retardadores

Para avaliar a compatibilidade entre os aditivos retardadores, aditivo hiperplastificante e aglomerantes foram produzidas pastas com 70%CA+30%FGD. As pastas foram confeccionadas com relação a/agl. 0,40; 0,3% de aditivo hiperplastificante TEC FLOW 8000; 0,15% de ácido cítrico. A Tabela 48 apresenta a dosagem dos materiais utilizados na produção das pastas com 30% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso, aditivo hiperplastificante e ácido cítrico.

Tabela 48: Dosagem das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD, aditivos retardadores e hiperplastificante

Amostra	CA (%)	FGD (%)	a/agl.	Ác. cít. (%)	Ác. tart. (%)	Hiper (%)
70%CA+30%FGD-REF	70,00	30,00	0,40	-	-	-
70%CA+30%FGD-0,3hiper. + 0,15 cít.	70,00	30,00	0,40	0,15	-	0,30

A Figura 74 mostra as curvas temperatura x tempo das pastas com 70%CA+30%FGD, 0,15% de ácido cítrico e 70%CA+30%FGD, 0,3% de hiperplastificante e 0,15% de ácido cítrico.

A adição de 0,3% de aditivo hiperplastificante TEC FLOW 8000 nas pastas produzidas com 70%CA+30%FGD e ácido cítrico aumentou o tempo para formação do primeiro pico, os períodos de dormência e aceleração.

A adição de 0,30% de hiperplastificante nas pastas com 0,15% de ácido cítrico aumentou o tempo para formação do primeiro pico em aproximadamente 6 minutos.

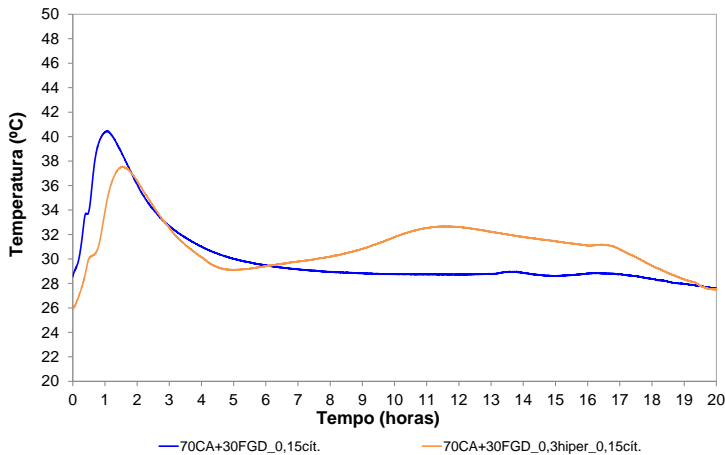


Figura 74- Temperaturas das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD, hiperplastificante, retardadores e pasta referência

Visto que a adição de hiperplastificante nas pastas com 70%CA+30%FGD e ácido cítrico aumentou os períodos de dormência e

aceleração, foram produzidas pastas com menor quantidade de aditivo retardador (0,05 e 0,1% de ácido cítrico) e 0,1; 0,2 e 0,3% de aditivo hiperplastificante TEC FLOW 8000. A Tabela 49 apresenta a dosagem dos materiais utilizados para produção das pastas.

Tabela 49: Dosagem das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD, ácido cítrico e hiperplastificante

Amostra	CA (%)	FGD (%)	a/agl.	Ác. cít. (%)	Hiper. (%)
70%CA+30%FGD- 0,1hiper. + 0,05cít.	70,00	30,00	0,40	0,05	0,10
70%CA+30%FGD - 0,2hiper. + 0,05cít.	70,00	30,00	0,40	0,05	0,20
70%CA+30%FGD - 0,3hiper. + 0,05cít.	70,00	30,00	0,40	0,05	0,30
70%CA+30%FGD - 0,1hiper. + 0,1cít.	70,00	30,00	0,40	0,10	0,10
70%CA+30%FGD - 0,2hiper. + 0,1cít.	70,00	30,00	0,40	0,10	0,20
70%CA+30%FGD - 0,3hiper. + 0,1cít.	70,00	30,00	0,40	0,10	0,30

A Figura 75 apresenta as curvas temperatura \times tempo das pastas produzidas com 70%CA+30%FGD, 0,05 a 0,1% de ácido cítrico e 0,1 a 0,3% de aditivo hiperplastificante. Independentemente da quantidade de ácido cítrico adicionada, quanto maior o teor de hiperplastificante, maiores os períodos de dormência e aceleração.

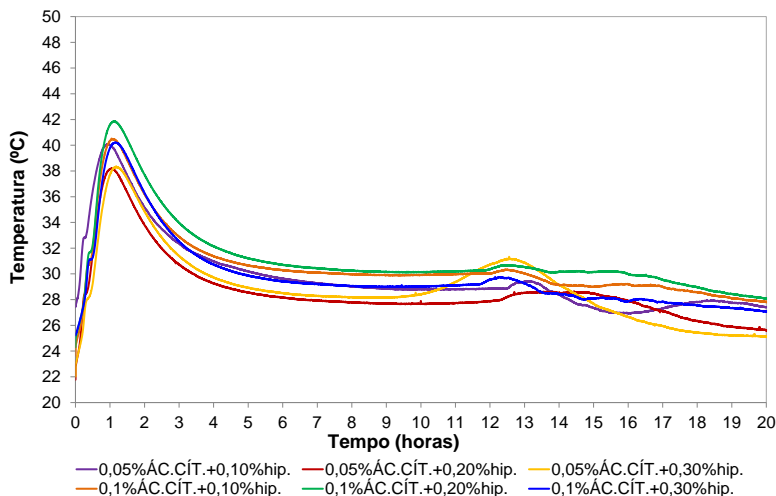


Figura 75- Temperaturas das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD, 0,1 a 0,3% de hiperplastificante, 0,05 ou 0,1% de ácido cítrico e pasta referência

Os tempos para formação do primeiro pico (P1) das curvas temperatura \times tempo das pastas produzidas com 70% CA+30% FGD e ácido cítrico; 70% CA+30% FGD, ácido cítrico e aditivo hiperplastificante e pasta referência (sem aditivos) são apresentados no Apêndice 1. A adição de até 0,3% de hiperplastificante reduziu a temperatura máxima de hidratação das pastas. Além disso, somente as pastas com 0,1% de ácido cítrico e 0,2 ou 0,3% de aditivo hiperplastificante apresentaram o primeiro pico após 20 minutos do início da mistura.

O diâmetro médio de espalhamento em função do tempo das pastas confeccionadas com 70% CA+30% de gesso FGD, ácido cítrico e aditivo hiperplastificante são apresentados na Figura 76. As pastas com 0,05 ou 0,1% de ácido cítrico e 0,3% de aditivo hiperplastificante apresentaram os maiores diâmetros de espalhamento ao longo do tempo.

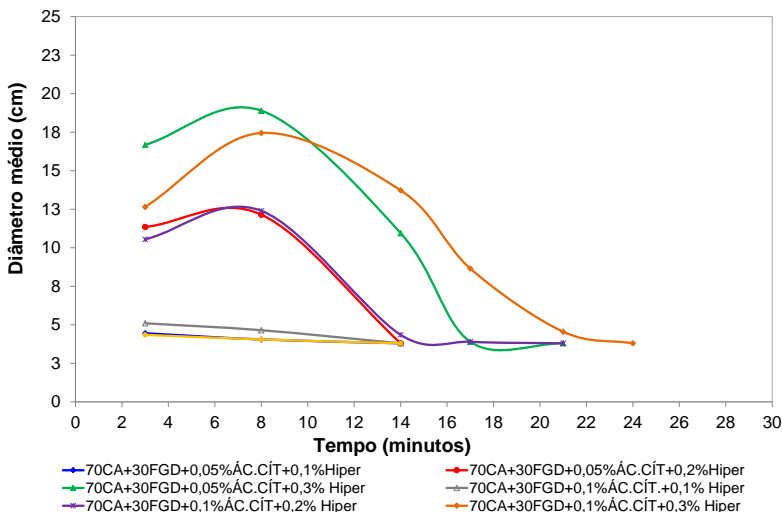


Figura 76– Diâmetro médio de espalhamento ao longo do tempo das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD, ácido cítrico e hiperplastificante

4.5.4 Pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD

As pastas para investigação dos compostos hidratados, resistência à compressão e avaliação da temperatura de hidratação foram produzidas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso, relação a/agl. igual a 0,4; 0,1% de ácido cítrico e 0,3% de aditivo hiperplastificante TEC FLOW 8000. A Tabela 50 apresentada as dosagens utilizadas na produção das pastas com cimento aluminoso e gesso FGD.

Tabela 50: Dosagem das pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD

Amostra	CA (%)	FGD (%)	a/agl.
95CA+5FGD	95,00	5,00	0,40
90CA+10FGD	90,00	10,00	0,40
85CA+15FGD	85,00	15,00	0,40
80CA+20FGD	80,00	20,00	0,40
75CA+25FGD	75,00	25,00	0,40
70CA+30FGD	70,00	30,00	0,40
65CA+35FGD	65,00	35,00	0,40
100 CA	100,00	0,00	0,40

4.5.4.1 Difração de raios-X em pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD

A Figura 77 apresentada os difratogramas das pastas aos 28 dias. As fases detectadas nas pastas com 100% de cimento aluminoso foram o aluminato monocálcico - CA (1), dialuminato de cálcio- CA₂ (2), gelenita- C₂AS (3), C₃AH₆ (4), C₂AH₈ (5) e gibbsita – AH₃ (6).

Diferente das pastas com 100% de cimento aluminoso, as pastas com 5% de gesso FGD apresentaram as fases gipsita (8) e CaSO₄.0,5H₂O (9). A hidratação do sulfato de cálcio hemidrato (CaSO₄.0,5H₂O) resultou na formação da gipsita (CaSO₄.2H₂O). Entretanto, a presença da fase CaSO₄.0,5H₂O indica que parte do sulfato de cálcio hemidrato (FGD 150°C) adicionado na mistura não reagiu com os compostos do cimento aluminoso e/ou água para formar produtos hidratados. Além disso, nas pastas com 5% de gesso FGD não foi detectado a presença de etringita. A ausência do pico correspondente a etringita nestas pastas está relacionada com a baixa quantidade de sulfato de cálcio presente na mistura para reagir com os compostos aluminosos do cimento e água para formar a etringita.

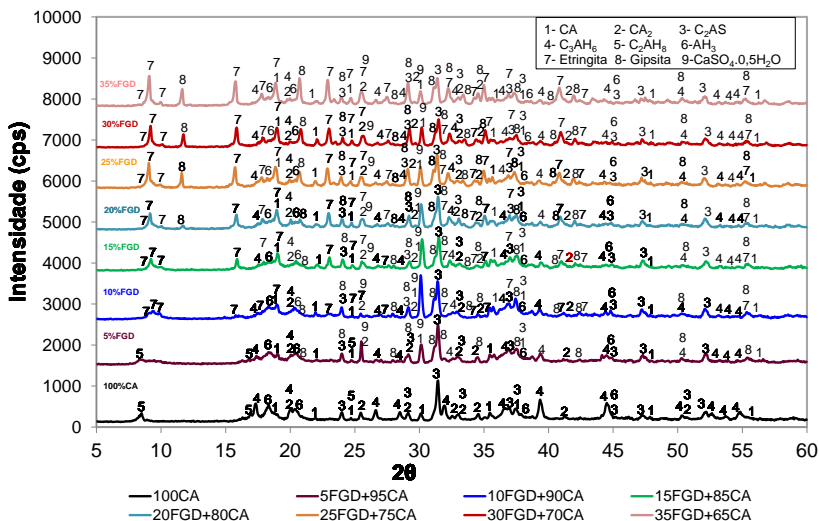


Figura 77 -Difratogramas das pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD aos 28 dias

Assim como as pastas produzidas com 95%CA+5%FGD, as pastas com 10 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso apresentaram as fases mineralógicas: CA (1), CA_2 (2), C_2AS (3), C_3AH_6 (4), AH_3 (6), gipsita (8) e $CaSO_{4,0,5}H_2O$ (9). Entretanto, nas pastas com 10 a 35% de gesso FGD foi identificada a presença de etringita (7) e a ausência da fase C_2AH_8 (5). Ainda, quanto maior o teor de gesso FGD, maior a intensidade do pico referente a presença de etringita.

A ausência da fase C_2AH_8 está relacionada com a menor quantidade de aluminatos de cálcio disponíveis para hidratação, devido a redução do cimento aluminoso. Ainda, devido as reações entre o sulfato de cálcio do gesso FGD e os aluminatos de cálcio do cimento para formação da etringita.

A Figura 78 apresenta as porcentagens das áreas dos picos mais intensos das fases C_2AH_8 , C_3AH_6 e etringita, as quais estão relacionadas com a quantidade das fases formadas (UCHIL et al., 2007; KNISS et al., 2012, SANTOS, 2014). Nas pastas com 10 a 35% de gesso, quanto maior o teor de gesso FGD, maior a área do pico e, consequentemente, maior a quantidade de etringita formada. A pasta com 35% de gesso FGD apresentou o maior teor de etringita (23,65%), conforme os cálculos da proporção de gesso necessária para formar a etringita ideal (teórica), conforme apresentado anteriormente.

O aumento do teor da etringita com o acréscimo do gesso FGD está relacionada com a quantidade ideal de sulfato de cálcio necessária para reagir com os compostos aluminosos do cimento e água para formar etringita.

O teor da fase C_3AH_6 diminuiu com a substituição do cimento aluminoso por gesso FGD. Isto ocorreu devido a redução do cimento aluminoso e, conseqüentemente diminuição dos aluminatos de cálcio disponíveis para a hidratação. Ainda, nas pastas com 10 a 35% de gesso FGD, a redução da fase C_3AH_6 está relacionada com reações entre o sulfato de cálcio, aluminatos de cálcio do cimento e água para formação da etringita.

Apenas a pasta com 95%CA+5%FGD apresentou a fase C_2AH_8 . Como citado anteriormente, a menor quantidade de aluminatos de cálcio disponíveis para hidratação devido a redução do cimento e, a reação dos aluminatos com o sulfato de cálcio do gesso FGD e água para formar etringita diminuíram a quantidade da fase C_2AH_8 .

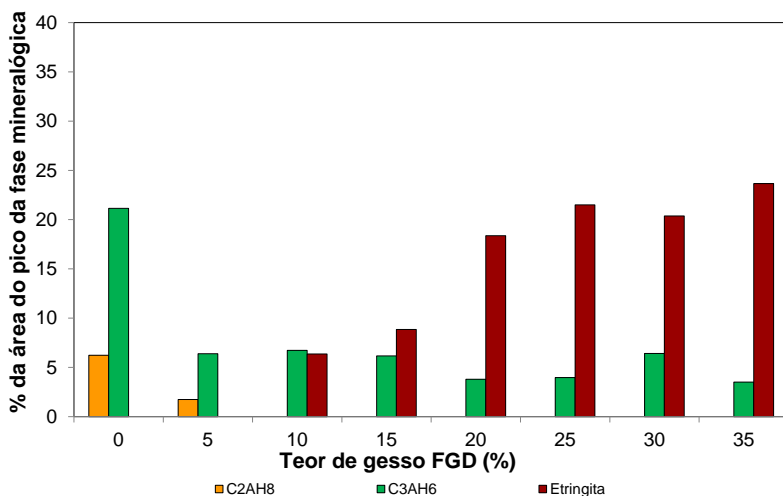


Figura 78- Porcentagens das áreas dos principais picos dos difratogramas das fases C_2AH_8 , C_3AH_6 e etringita nas pastas com cimento aluminoso e gesso FGD

A gipsita também foi detectada em todas as pastas confeccionadas com gesso FGD. Entretanto, os picos mais intensos das fases C_2AS e gipsita estavam muito próximos, não sendo possível determinar exatamente a área do pico correspondente à gipsita e C_2AS e, relacionar

as mesmas com a quantidade da fase formada. O mesmo ocorreu com os picos mais intensos das fases CA e $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, os quais estavam sobrepostos (Figura 79), não sendo possível determinar exatamente as áreas dos picos das fases CA e $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e estimar a quantidade das mesmas.

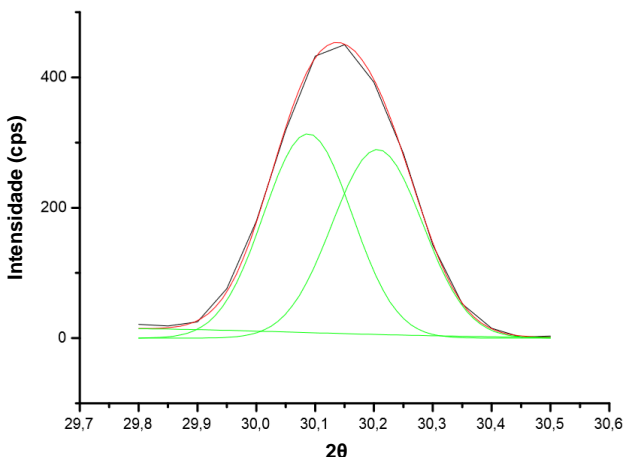


Figura 79– Picos mais intensos das fases CA (1º) e $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (2º) da pasta com 5%FGD e 95% de CA sobrepostos: 2 gaussianas

4.5.4.2 Análises de calorimetria diferencial exploratória e termogravimétrica das pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD

As análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) realizadas no gesso FGD (seco 50°C), pasta de referência (100% CA) e das pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso são apresentadas na Figura 80.

A curva DSC da pasta com 100% de cimento aluminoso apresenta um pico endotérmico a 70°C, o qual está associado a perda de água de umidade. As pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso e 100% de CA não foram submetidas a secagem antes das análises DSC e TGA, pois a temperatura influenciaria na hidratação dos compostos aluminosos, justificando a presença do pico endotérmico a 70°C na curva DSC.

O pico endotérmico a 140°C da curva DSC da pasta com 100% de CA indica a presença do composto C_2AH_8 . O duplo pico endotérmico aproximadamente a 300°C está relacionado à presença da gibbsita e

C_3AH_6 . Os picos correspondentes a presença da gibbsita e C_3AH_6 estão mais evidentes na curva da termogravimetria derivada (Apêndice 1). Os picos a 275 e 295°C da curva DTG indicam a presença de gibbsita e C_3AH_6 , respectivamente. A presença do C_2AH_8 , gibbsita e C_3AH_6 nas pastas com 100% de CA também foram confirmadas por meio da análise de difratometria de raios-X.

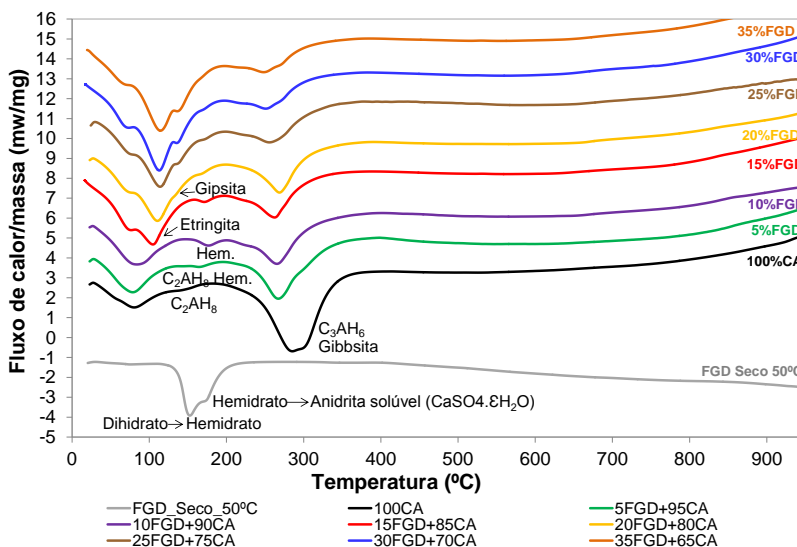


Figura 80-Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do gesso FGD, da pasta com 100% CA e das pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso aos 28 dias

A curva DSC da pasta com 95%CA+5%FGD apresentou um pico endotérmico aproximadamente a 170°C, o qual é correspondente à transição do sulfato de cálcio hemidrato ($CaSO_4.0,5H_2O$) para anidrita III ($CaSO_4.\epsilon H_2O$). A presença do pico endotérmico a 170°C está relacionada com a presença da gipsita (transição $CaSO_4.2 H_2O - CaSO_4.0,5H_2O$ e $CaSO_4.\epsilon H_2O$) e sulfato de cálcio hemidrato residual (transição $CaSO_4.0,5H_2O - CaSO_4.\epsilon H_2O$). Entretanto, por meio da análise de calorimetria diferencial exploratória não é possível distinguir se o pico a 170°C na curva DSC é correspondente a desidratação da gipsita ou é sulfato de cálcio hemidrato residual.

Apesar do pico endotérmico correspondente a gipsita não aparecer nas curvas DSC das pastas com até 15% de gesso FGD (sobreposição de

picos), os resultados das análises de difratometria de raios-X confirmaram que todas as pastas produzidas com gesso FGD possuem gipsita em sua composição mineralógica (Figura 77). Os picos endotérmicos a 150°C das curvas DSC das pastas com teores de gesso FGD acima de 20% estão mais evidentes, principalmente nas curvas da termogravimetria derivada (Apêndice 2).

A presença da fase $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ indica que parte do sulfato de cálcio hemidrato (FGD 150°C) adicionado na mistura não reagiu com os compostos do cimento aluminoso e água para formar produtos hidratados, justificando a presença do sulfato de cálcio hemidrato residual. Também, a presença da gipsita nas pastas produzidas com gesso FGD mostra que parte do sulfato de cálcio hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) hidratou formando gipsita.

As curvas DSC das pastas com 95%CA+5%FGD, as curvas DSC das pastas com 10 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso apresentaram picos endotérmicos a 70°C, 150°C, 170°C, 275 e 295°C, os quais estão associados a perda de água de umidade, presença de gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, gibbsita e C_3AH_6 , respectivamente. Porém, diferente das curvas DSC das pastas com 5% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso, as curvas DSC das pastas com 10 a 35% de gesso FGD apresentaram um pico endotérmico a 100 °C associado a presença da etringita e não apresentaram o pico endotérmico a 140 °C associado ao C_2AH_8 . A presença da gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, gibbsita, C_3AH_6 e etringita nestas pastas também foi confirmada por meio da técnica de difratometria de raios-X.

Apesar do pico endotérmico a 100°C não estar visível na curva DSC da pasta com 10% de gesso FGD, a curva da termogravimetria derivada (Apêndice 2) mostra um pequeno pico em torno de 100°C correspondente a presença da etringita.

A ausência de C_2AH_8 nas pastas com 10 a 35% de gesso FGD está relacionada com a menor quantidade de cimento na mistura, resultando em menor quantidade de aluminatos de cálcio para hidratar e formar C_2AH_8 . Também, devido aos aluminatos de cálcio do cimento reagirem com o sulfato de cálcio hemidrato do gesso FGD para formar etringita.

Além disso, as curvas DSC das amostras com 10 a 35% gesso FGD mostraram que conforme o teor de gesso FGD aumenta, maior o pico endotérmico relacionado a presença de etringita e menores os picos endotérmicos associados a presença de C_3AH_6 (Figura 80). O aumento do pico endotérmico a 100°C, relacionado a presença de etringita, com o acréscimo de gesso FGD está relacionado com a quantidade ideal de sulfato de cálcio hemidrato na mistura para formar etringita e, a redução

do pico correspondente a presença de C_3AH_6 está associada a menor quantidade de aluminatos de cálcio disponíveis para hidratação; devido a menor quantidade de cimento aluminoso na mistura e a reação dos aluminatos de cálcio com o sulfato de cálcio hemidrato para formar etringita.

Nas pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso, quanto maior o teor de gesso FGD, maior a quantidade de gipsita presente nas pastas. Nas curvas DTG das pastas com 5 a 35% de gesso FGD (Apêndice 2) o aumento do pico correspondente a gipsita com o acréscimo do gesso FGD é mais visível do que nas curvas DSC.

Por meio da análise termogravimétrica (TGA) foi possível determinar a perda de massa em cada pico endotérmico correspondente a presença de etringita e C_2AH_8 (Tabela 51), a qual está associada a decomposição das fases mineralógicas presentes nas pastas. As curvas DTG das pastas foram utilizadas para determinar os pontos iniciais e finais de cada pico endotérmico (Apêndice 2).

Não foi possível estimar o teor de gibbsita e C_3AH_6 na pasta com 100% CA e nas pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso, pois os picos endotérmicos associados a estas duas fases estavam sobrepostos. Assim como os picos endotérmicos correspondentes as fases etringita e gipsita estão sobrepostos nas pastas com 10 a 15% de gesso FGD (Apêndice 2, curvas DTG), também não foi possível determinar o teor exato destas fases nestas pastas.

Além disso, não foi possível estimar o teor de sulfato de cálcio hemidrato nas pastas, pois o pico correspondente a transição do sulfato de cálcio hemidrato para anidrita solúvel pode estar relacionado a desidratação da gipsita, bem como a presença de sulfato de cálcio hemidrato residual.

Tabela 51: Perda de massa da pasta referência (100%CA) e das pastas com cimento aluminoso e gesso FGD

Amostra	C ₂ AH ₈ (%)	Etringita (%)
100CA	1,58	0,00
95CA+5FGD	1,46	0,00
90CA+10FGD	0,00	-
85CA+15FGD	0,00	-
80CA+20FGD	0,00	7,99
75CA+25FGD	0,00	8,68
70CA+30FGD	0,00	10,23
65CA+35FGD	0,00	11,01

Nas pastas com 5% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso e nas pastas com 100% CA, a perda de massas associada a decomposição do C₂AH₈ são de 1,58 e 1,46%, respectivamente (Tabela 51). Associando a perda de massas a desidratação total do C₂AH₈ teórico: 3,92% de C₂AH₈ são formados nas pastas com 100% de CA e 3,62% nas pastas com 95%CA+5%FGD (Tabela 52).

Nas pastas com 20 a 35% de gesso FGD, a perda de massa associada a decomposição da etringita varia de 7,99 a 11,01%. Associando a perda de massa a desidratação total da etringita teórica de fórmula C₆AŠ₃H₃₂, a quantidade de etringita formada varia de 17,41 a 23,98% (Tabela 52).

Tabela 52: Teores das fases C₂AH₈ e etringita da pasta de referência (100%CA) e das pastas com cimento aluminoso e gesso FGD

Amostra	C ₂ AH ₈ (%)	Etringita (%)
100CA	3,92	0,00
95CA+5FGD	3,62	0,00
90CA+10FGD	0,00	-
85CA+15FGD	0,00	-
80CA+20FGD	0,00	17,41
75CA+25FGD	0,00	18,90
70CA+30FGD	0,00	22,28
65CA+35FGD	0,00	23,98

Em geral, a quantidade das fases C_2AH_8 e etringita estimada por meio das análises de difratometria de raios-X e por meio das análises termogravimétricas (TGA) são semelhantes (Figura 81).

A quantidade de etringita das pastas com 10 a 35% de gesso FGD obtidas por meio das análises de difratometria de raios-X variaram de 6,34 a 23,65%, sendo que quanto maior o teor de gesso FGD maior o teor de etringita formada. Nas pastas com 20 a 35% de gesso FGD a quantidade de etringita variou de 17,41 a 23,98% (TGA) e, também quanto maior o teor de gesso FGD maior a quantidade de etringita formada.

As quantidades da fase C_2AH_8 obtidas por meio das técnicas de difratometria de raios-X e termogravimétrica também são semelhantes.

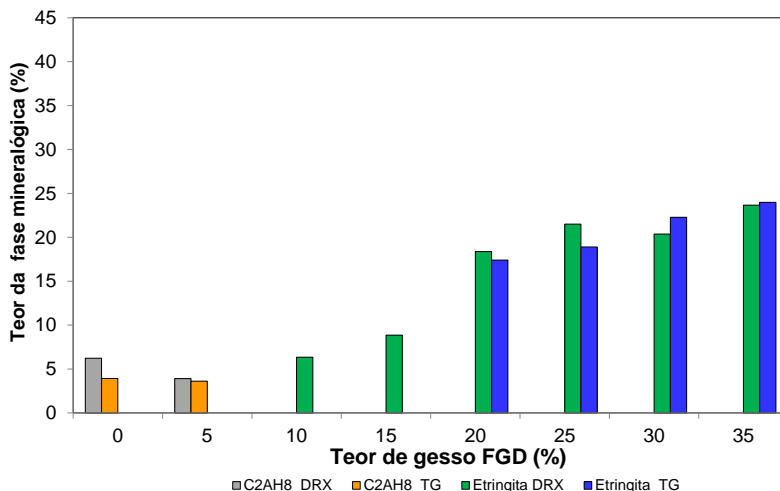


Figura 81- Teores das fases C_2AH_8 e etringita da pasta com 100%CA e das pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso

4.5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 82 a 84 mostram as imagens das microestruturas das pastas com 10 e 15% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso. Estas imagens confirmam a presença do composto C_3AH_6 e etringita nestas pastas, os quais também foram identificados por meio das análises de calorimetria diferencial exploratória e difratometria de raios-X.

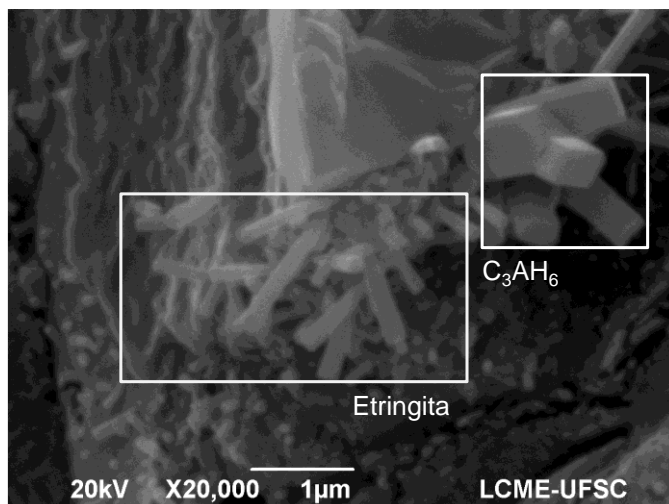


Figura 82- Imagem da microestrutura da pasta com 90% de cimento aluminoso e 10% de gesso FGD – Etringita e C_3AH_6

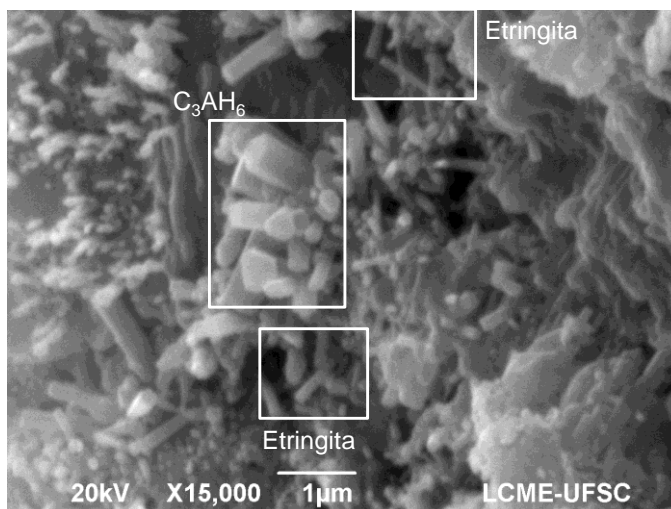


Figura 83- Imagem da microestrutura da pasta com 85% de cimento aluminoso e 15% de gesso FGD – Etringita e C_3AH_6

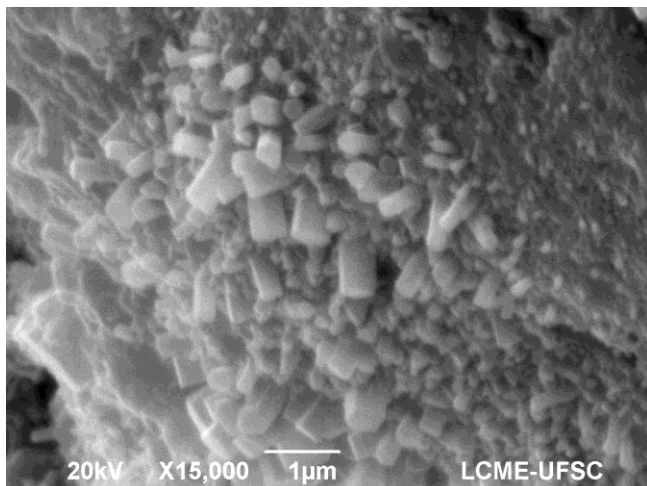


Figura 84- Imagem da microestrutura da pasta com 85% de cimento aluminoso e 15% de gesso FGD – C3AH6

Os cristais de etringita e os cristais cúbicos de C_3AH_6 também podem ser vistos na seção da pasta com 80% de cimento aluminoso e 20% de gesso FGD (Figura 85).

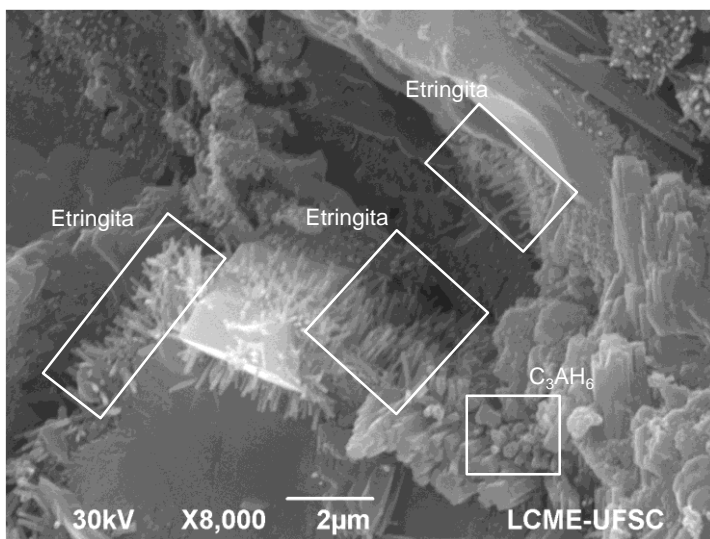


Figura 85- Imagem da microestrutura da pasta com 80% de cimento aluminoso e 20% de gesso FGD – Etringita e C3AH6

A Figura 86 a apresenta a imagem da microestrutura da pasta com 20% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso (ampliação 20.000 vezes) e o espectrograma (Figura 86 b) obtido sobre as agulhas de etringita localizadas sobre o ponto vermelho da Figura 86 a. Os resultados da análise de energia dispersiva de raios-X (EDS) confirmaram que as agulhas presentes na microestrutura das pastas com 80%CA+20%FGD são cristais de etringita.

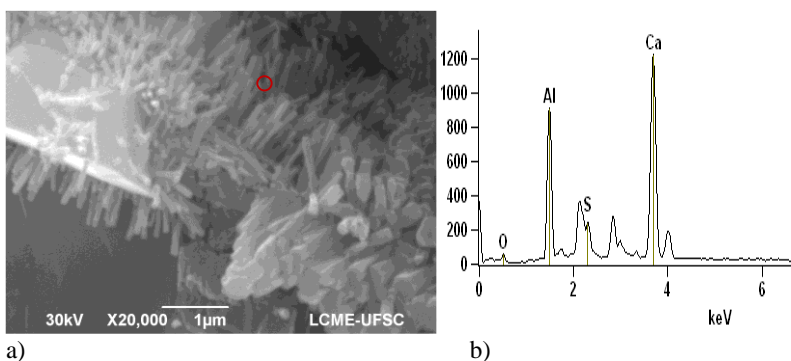


Figura 86– a) Imagem da microestrutura da pasta com 80% de cimento aluminoso e 20% de gesso FGD (ampliação 20000 vezes); b) Espectrograma obtido sobre as agulhas de etringita

A Figura 87 mostra a imagem da microestrutura de outra seção da pasta com 20% de gesso FGD. Nesta imagem os cristais de etringita podem ser vistos em toda seção da amostra.

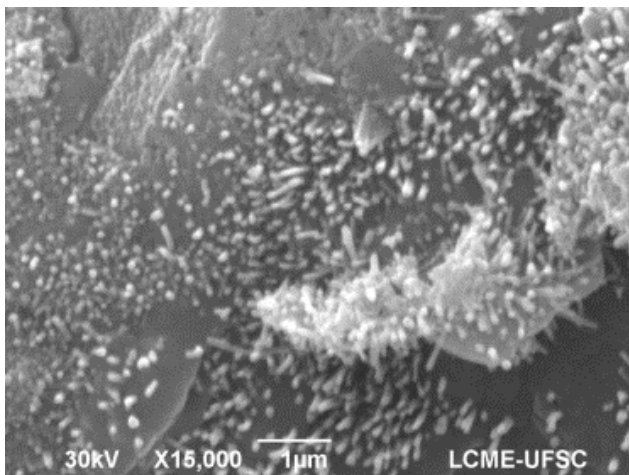


Figura 87- Imagem da microestrutura da pasta com 80% de cimento aluminoso e 20% de gesso FGD – Etringita

Os cristais de gipsita também foram identificados na seção da pasta com 80% de cimento aluminoso e 20% de gesso FGD (Figura 88), como detectado por meio das análises de difratometria de raios-X e calorimetria diferencial de varredura.

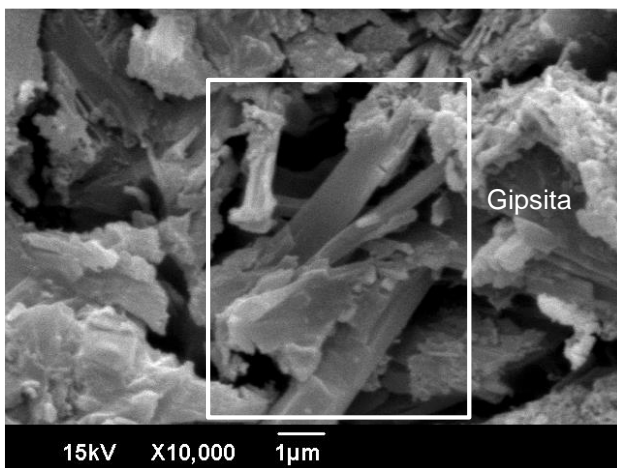


Figura 88– Imagem da microestrutura da pasta com 80% de cimento aluminoso e 20% de gesso FGD – Gipsita

A imagem da microestrutura da pasta com 70% de cimento aluminoso e 30% de gesso FGD também mostra a presença dos cristais de etringita (Figura 89), confirmando os resultados obtidos por meio das técnicas de difratometria de raios-X e calorimetria diferencial exploratória.

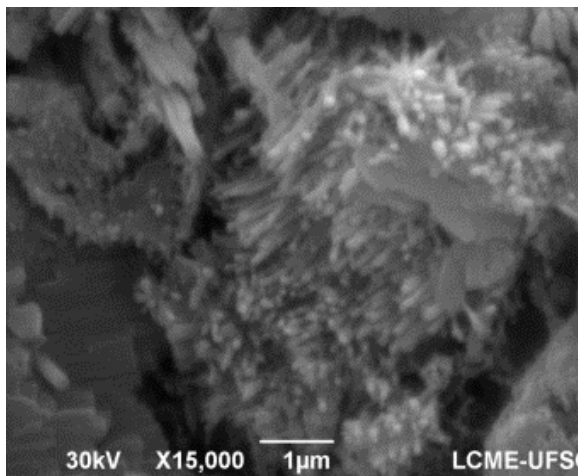


Figura 89– Imagem da microestrutura da pasta com 70% de cimento aluminoso e 30% de gesso FGD – Etringita

Os cristais de etringita também podem ser vistos na seção da pasta com 65% de cimento aluminoso e 35% de gesso FGD (Figura 90 a). A análise de energia dispersiva de raios-X (Figura 90 b) sobre as agulhas presentes na microestrutura destas pastas confirmam que os cristais da imagem são etringita.

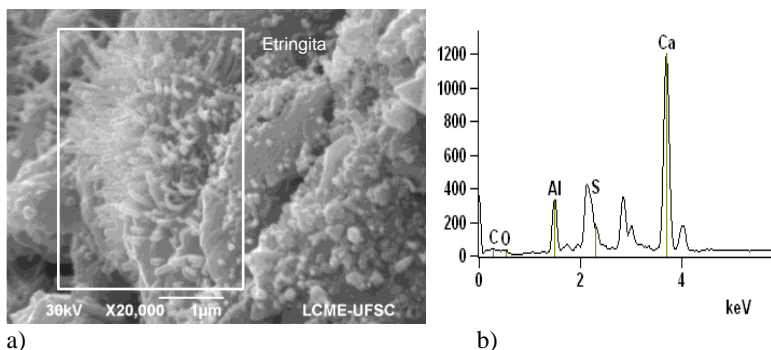


Figura 90–a) Imagem da microestrutura da pasta com 65% de cimento aluminoso e 35% de gesso FGD (ampliação 20.000 vezes); b) Espectrograma obtido sobre as agulhas de etringita

4.5.4.4 Avaliação da temperatura de hidratação das pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD

A Figura 91 apresenta a variação da temperatura de hidratação ao longo do tempo das pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso e da pasta com 100% de cimento aluminoso.

As pastas produzidas com 100% de cimento aluminoso apresentaram apenas um pico, o qual está relacionado com a hidratação dos aluminatos de cálcio. Além disso, esta pasta apresentou maiores períodos de dormência de aceleração com duração de 6,6 horas.

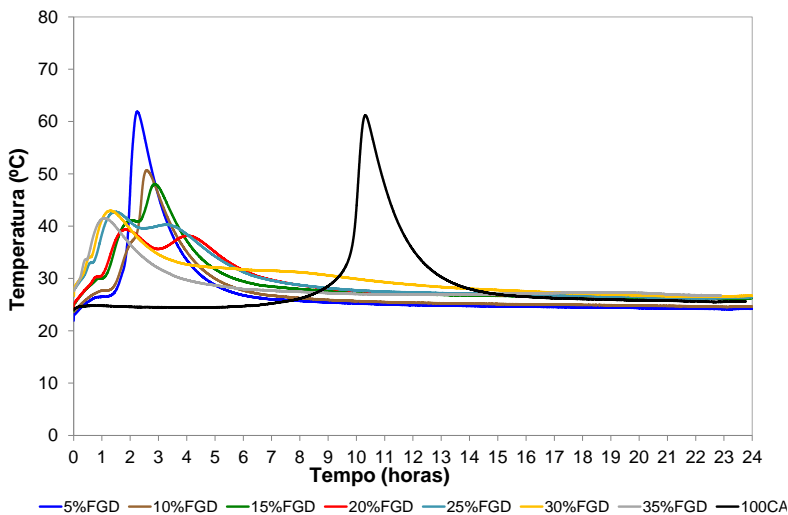


Figura 91-Temperaturas das pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso e da pasta com 100% CA ao longo do tempo

A curva da pasta com 95%CA+5%FGD apresentou dois picos (Figura 92). O primeiro está associado a dissociação do hemidrato em Ca^{2+} e SO_4^{2-} e a precipitação do dihidrato (P_G). O segundo pico (P_A) é atribuído a hidratação dos aluminatos de cálcio (C_2AH_8 , C_3AH_6). Estes compostos também foram identificados por meio das análises de difratometria de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial exploratória (DSC).

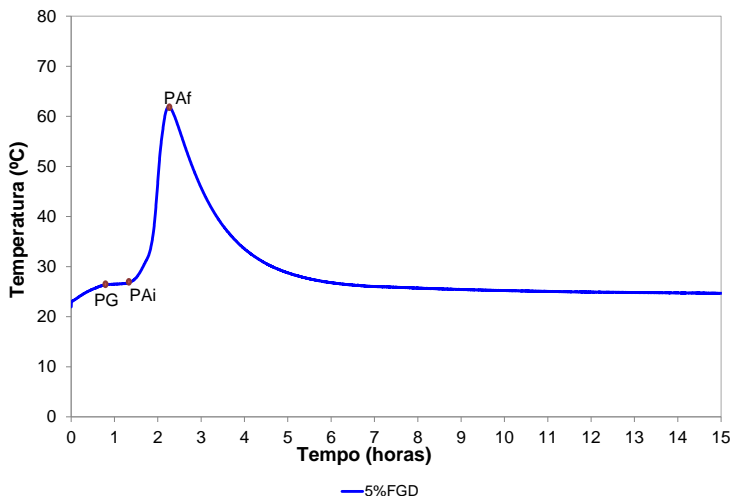


Figura 92- Temperaturas das pastas com 95% de cimento aluminoso e 5% de gesso FGD ao longo do tempo: PG – pico atribuído a precipitação do dihidrato, PA – pico atribuído a hidratação dos aluminatos de cálcio

As curvas temperatura \times tempo das pastas com 10 a 25% de gesso FGD apresentaram comportamento semelhante (Figura 93). Estas curvas apresentaram três picos: o primeiro está associado a dissociação do hemidrato em Ca^{2+} e SO_4^{-2} e a precipitação do dihidrato (P_G), o segundo é correspondente a formação da etringita (P_E) e o terceiro está associado a hidratação dos aluminatos de cálcio - C_3AH_6 (P_A). A presença da gipsita, etringita e C_3AH_6 nestas pastas foi confirmada por meio das análises DRX e DSC.

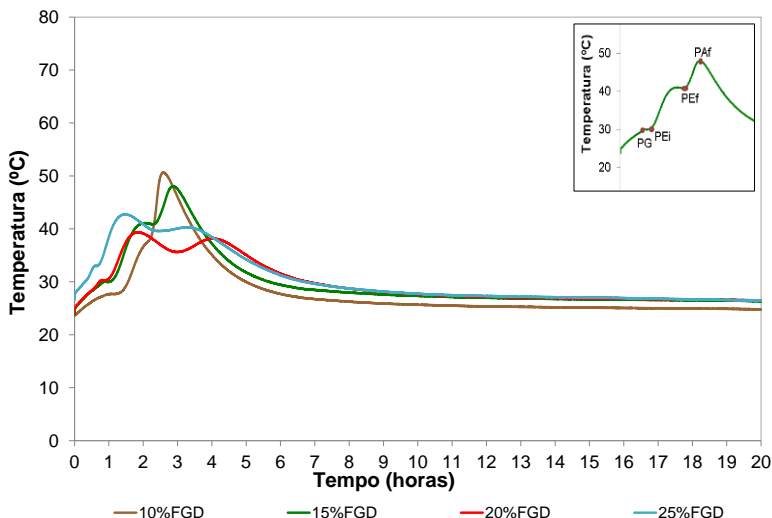


Figura 93- Temperaturas das pastas com 10 a 25% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso: PG - pico atribuído a precipitação do dihidrato, PE – pico correspondente a formação da etringita, PA- pico atribuído a hidratação dos aluminatos de cálcio

As curvas temperatura x tempo das pastas com 30 e 35% de gesso FGD também apresentaram comportamento semelhante (Figura 94). O primeiro pico destas curvas está associado a dissociação do hemidrato em Ca^{2+} e SO_4^{2-} e a precipitação do dihidrato (P_G), o segundo é correspondente a formação da etringita (P_E). Apesar das pastas com 30 e 35% de gesso FGD não apresentarem o pico correspondente ao composto C_3AH_6 , as análises difratometria de raios-X e calorimetria diferencial exploratória mostraram que este composto está presente nestas pastas. Entretanto, como a quantidade de C_3AH_6 é menor nestas amostras, as curvas temperatura x tempo das pastas com 30 e 35% de gesso FGD não apresentaram o pico correspondente a este composto.

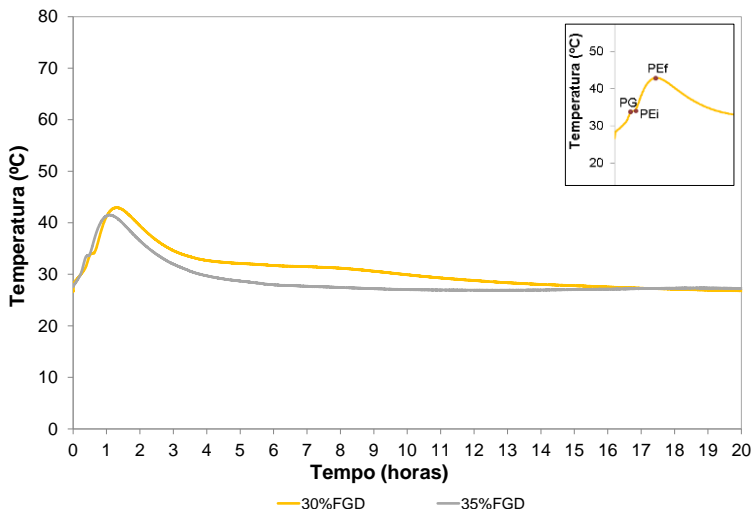


Figura 94- Temperaturas das pastas com 30 e 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso: PG - pico atribuído a precipitação do dihidrato, PE – pico correspondente a formação da etringita

Nas pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso, quanto maior o teor de gesso FGD, menor o tempo para dissociação do hemidrato em Ca^{2+} e SO_4^{2-} e precipitação do dihidrato (PG). Nas pastas com 35% de gesso FGD o primeiro pico foi formado aos 21 minutos.

Nas curvas temperatura \times tempo das pastas com até 15% de gesso FGD, a temperatura máxima de hidratação está no pico correspondente a hidratação dos aluminatos de cálcio, sendo que, quanto maior a quantidade de gesso FGD, menor a temperatura máxima de hidratação destas pastas. Esta redução da temperatura máxima de hidratação está relacionada com a redução do cimento aluminoso nas pastas e, consequentemente, menor quantidade de aluminatos de cálcio para hidratar. Também, nas pastas com 10 a 15% de gesso FGD, a redução da temperatura máxima de hidratação está relacionada com a formação da etringita, onde o sulfato de cálcio hemidrato do gesso FGD reage com os aluminatos de cálcio do cimento e água para formar etringita, reduzindo a quantidade de aluminatos de cálcio hidratados na mistura.

Nas curvas temperatura \times tempo das pastas com 20 a 35% de gesso FGD, a temperatura máxima de hidratação está no pico correspondente a formação da etringita, sendo que, em geral, quanto maior a quantidade de gesso FGD, maior a temperatura máxima de hidratação destas pastas.

Neste caso, o aumento da temperatura máxima de hidratação está relacionado com o aumento da quantidade de etringita formada. Os resultados das análises de difratometria de raios-X e calorimetria diferencial de exploratória confirmaram que conforme o teor de gesso FGD aumenta maior é a quantidade de etringita formada.

4.5.4.5 Resistência à compressão das pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD

A avaliação da resistência à compressão foi realizada nas pastas com 5 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso e na pasta com 100% CA. A Figura 95 mostra os resultados da resistência à compressão média destas pastas aos 28 dias.

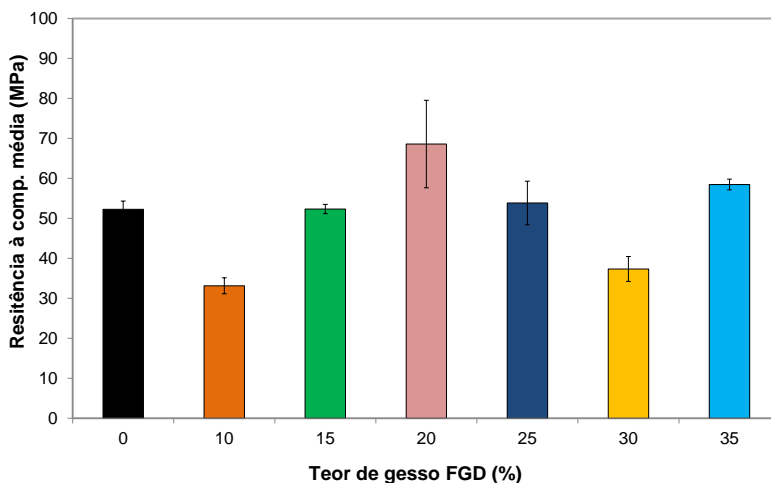


Figura 95- Resistência à compressão média das pastas com 5 a 35% de gesso FGD e da pasta com 100% CA aos 28 dias

As pastas com 10% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso apresentaram baixa resistência à compressão. A diminuição da resistência à compressão das pastas 10% de gesso FGD está relacionada com a menor quantidade de aluminatos de cálcio hidratados, devido a menor disponibilidade de aluminatos de cálcio disponíveis para hidratação, consequência da substituição do cimento aluminoso por gesso FGD. Também, devido a presença da gipsita e baixo teor de etringita formado.

Porém, nas pastas com 15 a 20% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso, houve um aumento da resistência à compressão das pastas com o acréscimo de gesso FGD. Apesar da maior substituição do cimento por gesso FGD e, redução do teor de aluminatos de cálcio hidratados, estas pastas apresentaram maior resistência à compressão devido ao maior teor de etringita formado.

Porém, em geral, nas pastas com 20 a 35% de gesso FGD, quanto maior o teor de gesso FGD, menor a resistência à compressão das pastas. Embora a quantidade de etringita aumente com o acréscimo do gesso FGD, as pastas com 25 a 30% de gesso FGD apresentaram maior quantidade de gipsita, diminuindo a resistência à compressão das pastas.

4.5.5 Pastas com cimento aluminoso e lama vermelha

4.5.5.1 Investigação dos compostos hidratados

As pastas para investigação dos compostos hidratados foram produzidas com 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso e relação a/agl. 0,4. A dosagem das pastas é apresentada na Tabela 53.

Tabela 53: Dosagem das pastas produzidas com 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso e da pasta referência

Amostra	CA (%)	Lama (%)	Relação a/agl.
95CA+5LV	95,00	5,00	0,40
90CA+10LV	90,00	10,00	0,40
85CA+15LV	85,00	15,00	0,40
80CA+20LV	80,00	20,00	0,40
75CA+25LV	75,00	25,00	0,40
70CA+30LV	70,00	30,00	0,40
65CA+35LV	65,00	35,00	0,40
100%CA	100,00	0,00	0,40

Para investigar os compostos hidratados das pastas produzidas com cimento aluminoso e lama vermelha foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios-X (DRX), análise térmica diferencial (DTA), termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.5.5.2 Difração de raios-X em pastas produzidas com cimento aluminoso e lama vermelha

Os difratogramas da lama vermelha e das pastas produzidas com 100% de cimento aluminoso e, 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso são apresentados na Figura 96.

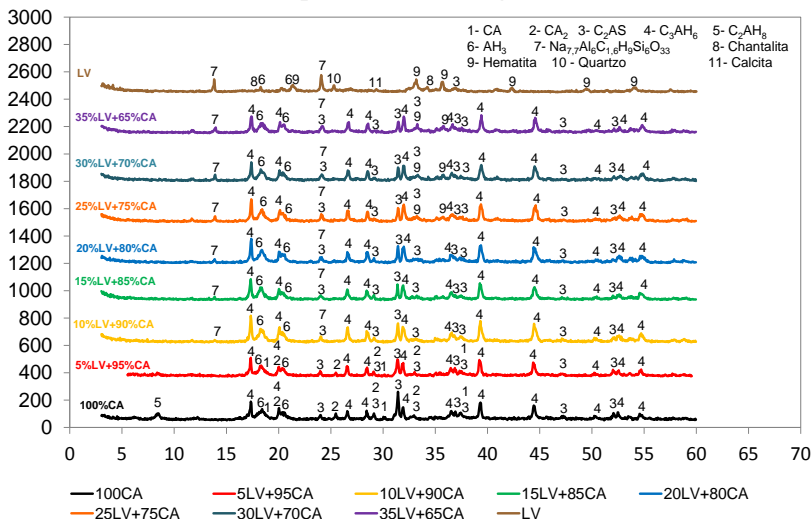


Figura 96– Difratogramas da lama vermelha e das pastas produzidas com 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso e 100%CA

Nas pastas com 5% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso e na pasta com 100% CA foram identificadas as seguintes fases: aluminato monocálcico - CA (1), dialuminato de cálcio- CA_2 (2), gellenita- C_2AS (3), C_3AH_6 (4), C_2AH_8 (5) e gibbsita (6).

Diferente das pastas com 100%CA e 95%CA+5%LV, as pastas com 10 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso não apresentaram a presença de CA (1), CA_2 (2) e C_2AH_8 (5), porém, nestas pastas foi detectada a fase sodalita- $Na_{7.7}Al_6C_{1.6}H_9Si_6O_{33}$ (7). Além disso, as pastas com 25 a 35% de lama vermelha apresentaram a fase mineralógica hematita (9). A sodalita e a hematita são provenientes da lama vermelha.

A ausência de aluminato monocálcico (CA), dialuminato de cálcio- (CA_2) e da fase C_2AH_8 nas pastas com 10 a 35% de lama vermelha estão relacionadas com substituição do cimento aluminoso por LV, reduzindo a quantidade destas fases, as quais são provenientes da composição

química do cimento (CA, CA₂) e da hidratação dos aluminatos. A intensidade do pico correspondente a sodalita aumentou, indicando que quanto maior o teor de LV, maior o teor de sodalita. Também, a presença de hematita nas pastas com 25 a 35% de lama vermelha está relacionada com o maior teor de cimento aluminoso substituído por LV, a qual apresenta hematita na sua composição mineralógica.

4.5.5.3 Análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das pastas produzidas com cimento aluminoso e lama vermelha

As curvas da análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) das pastas com 100% de CA e 95%CA+5%LV são apresentadas nas Figura 97 e 98, respectivamente. As curvas DTA e DTG destas pastas apresentaram os mesmos picos, confirmando que as mesmas apresentam a mesma estrutura mineralógica, conforme verificado por meio da análise de difratometria de raios-X. O pico a 140°C das curvas DTA e DTG indica a presença do composto C₂AH₈. Os picos a 270 e 290°C das curvas DTA e DTG indicam a presença da gibbsita e C₃AH₆, respectivamente.

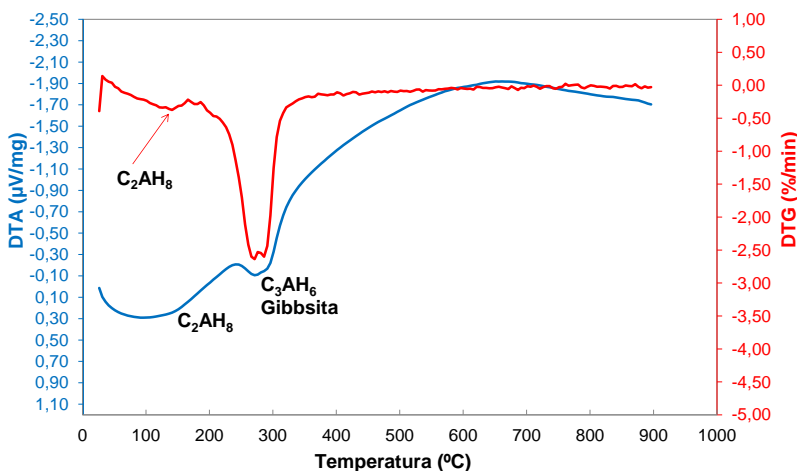


Figura 97-Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 100% CA aos 28 dias

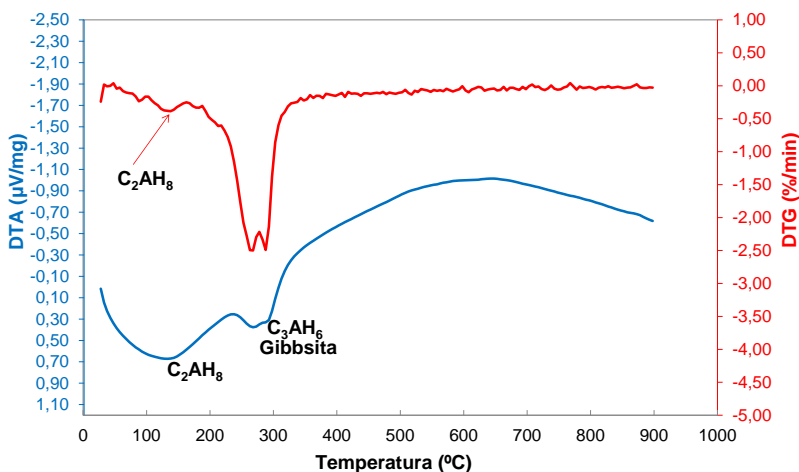


Figura 98-Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 95% de cimento aluminoso e 5% de lama vermelha

As curvas da análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) das pastas com 10 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso são apresentadas nas Figuras 99 a 104. Diferente das pastas com 100% CA e 95% CA+5%LV, as pastas com 10 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso não apresentaram o composto C_2AH_8 . A ausência do C_2AH_8 e a presença da gibbsita e C_3AH_6 também foram verificadas por meio da análise de difratometria de raios-X.

A falta do C_2AH_8 nas pastas com 10 a 35% de lama vermelha ocorreu devido a menor quantidade de aluminatos de cálcio disponíveis para hidratação, consequência da substituição do cimento aluminoso por lama vermelha.

Em geral, apesar das pastas com 10 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso não apresentarem C_2AH_8 na sua composição mineralógica, as pastas produzidas com cimento aluminoso e lama vermelha apresentaram os mesmos produtos de hidratação do que as pastas com 100% de cimento aluminoso.

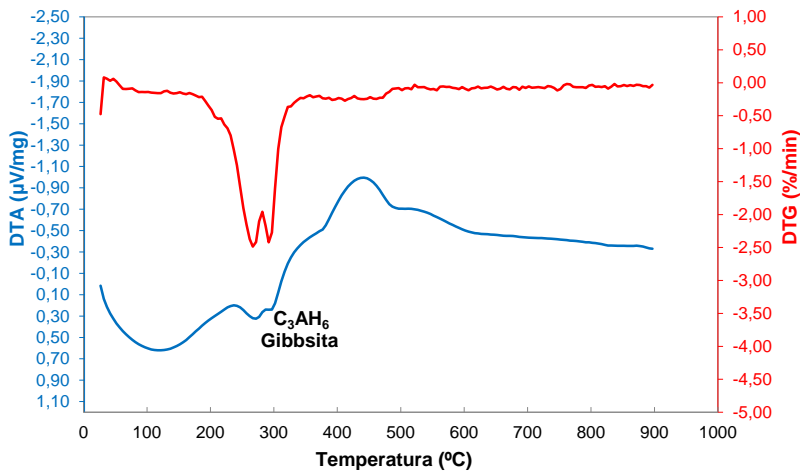


Figura 99-Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 90% de cimento aluminoso e 10% de lama vermelha

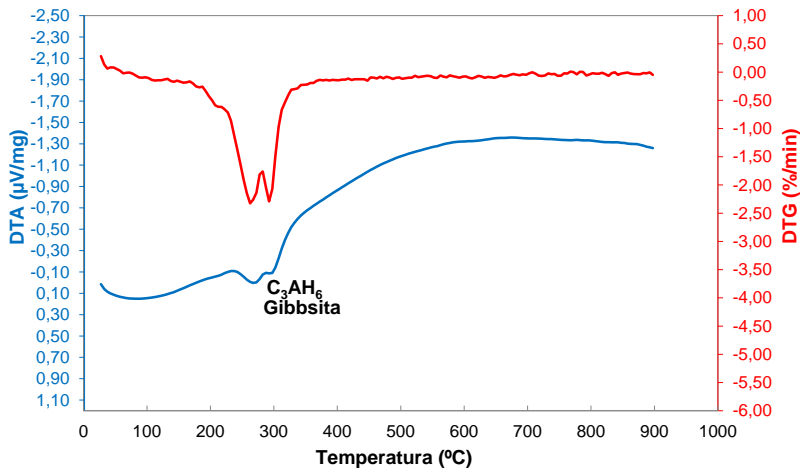


Figura 100-Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 85% de cimento aluminoso e 15% de lama vermelha

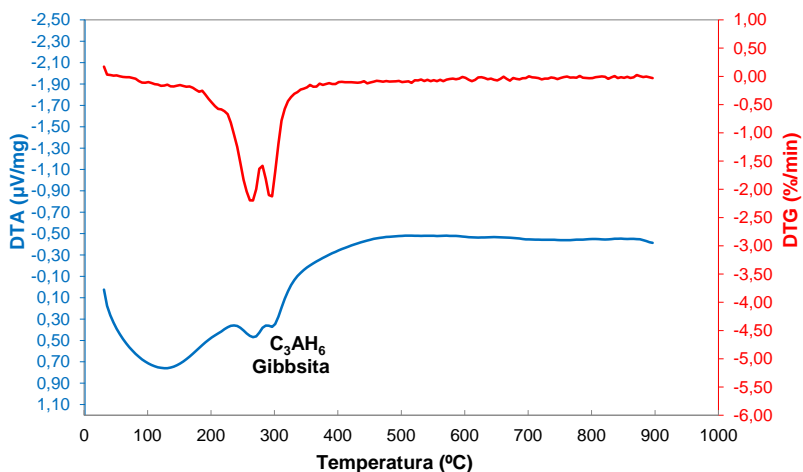


Figura 101- Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 80% de cimento aluminoso e 20% de lama vermelha

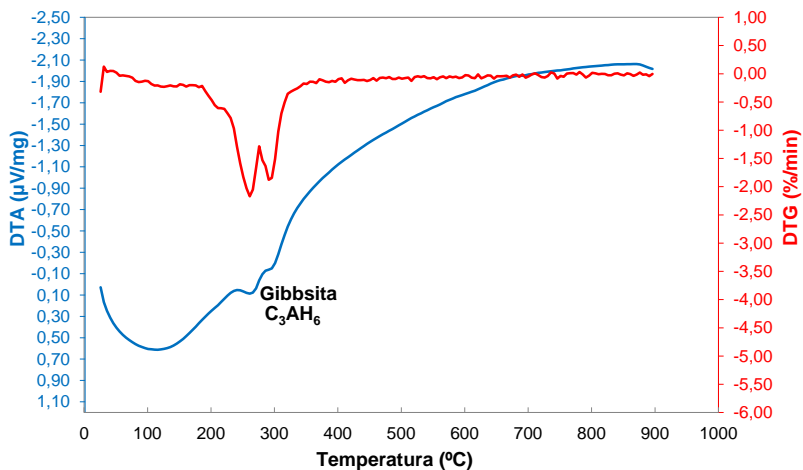


Figura 102- Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 75% de cimento aluminoso e 25% de lama vermelha

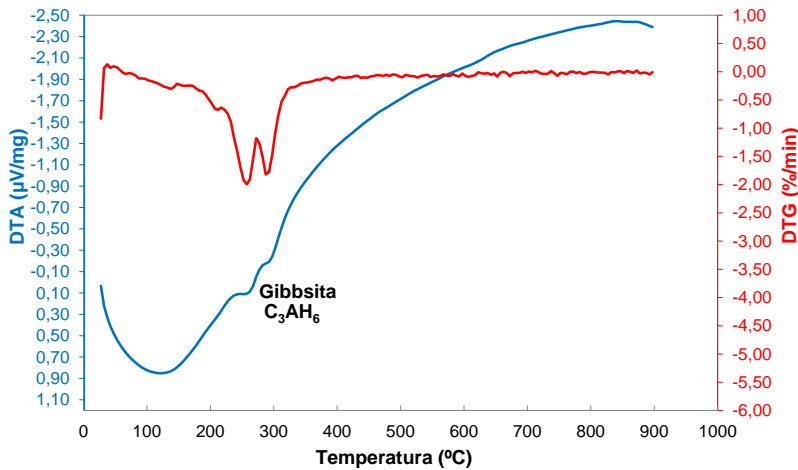


Figura 103- Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 70% de cimento aluminoso e 30% de lama vermelha

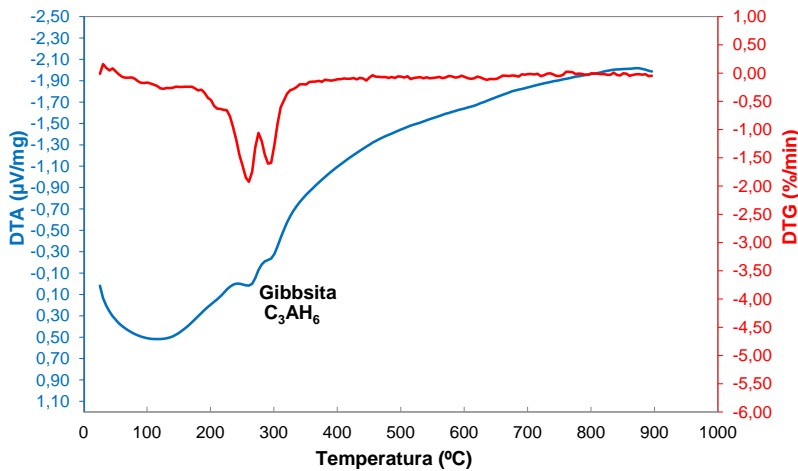


Figura 104- Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) da pasta com 65% de cimento aluminoso e 35% de lama vermelha

4.5.5.4 Microscopia eletrônica de varredura

Como verificado por meio das técnicas de difratometria de raios-X e análise térmica diferencial, a hidratação dos aluminatos de cálcio do cimento aluminoso formaram o composto C_3AH_6 . Os cristais de C_3AH_6 das pastas com 100% de CA e 5% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso são apresentados nas Figuras 105 e 106, respectivamente.

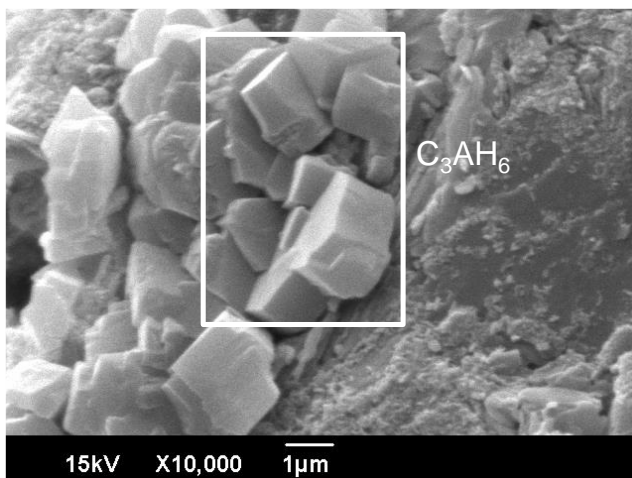


Figura 105– Imagem da microestrutura da pasta com 100% de CA – C_3AH_6

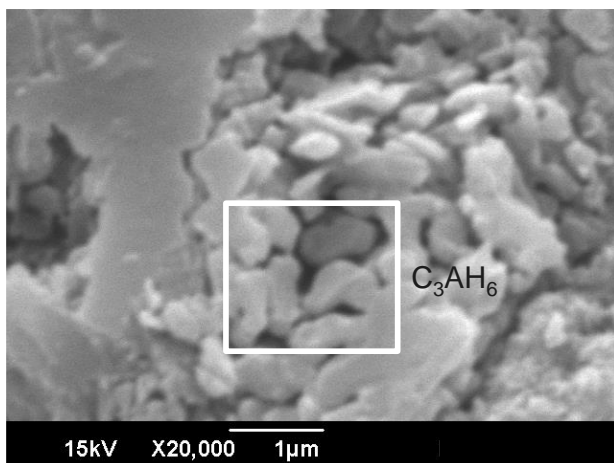
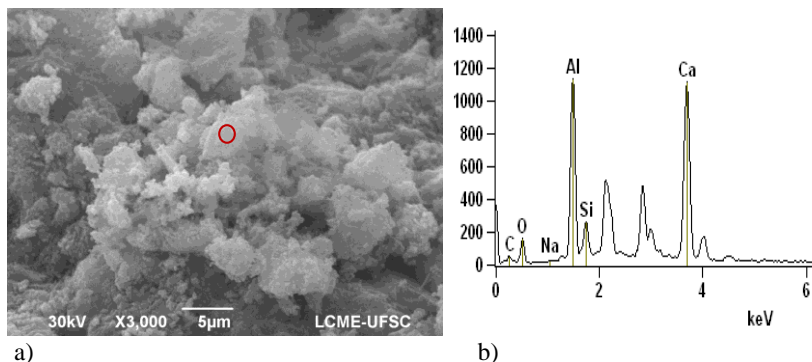


Figura 106– Imagem da microestrutura da pasta com 95% de cimento aluminoso e 5% de lama vermelha – C_3AH_6

A imagem da microestrutura de uma seção da pasta com 90% de cimento aluminoso e 10% de lama vermelha é apresentada na Figura 107 a. Os cristais de sodalita ($Na_5Al_3CSiO_{15}$) podem ser visualizados nesta imagem. A análise de energia dispersiva de raios-X (Figura 107b) confirma que os cristais da imagem são sodalita ($Na_5Al_3CSiO_{15}$). Os difratogramas das pastas com 90% CA+10%LV também mostraram que existe sodalita nestas pastas.



a)

b)

Figura 107– a) Imagem da microestrutura da pasta com 10% de lama vermelha e 90% de cimento aluminoso; b) - Espectrograma obtido os cristais da sodalita

Os cristais cúbicos de C_3AH_6 também foram identificados na seção da pasta com 85% de cimento aluminoso e 15% de lama vermelha (Figura 108).

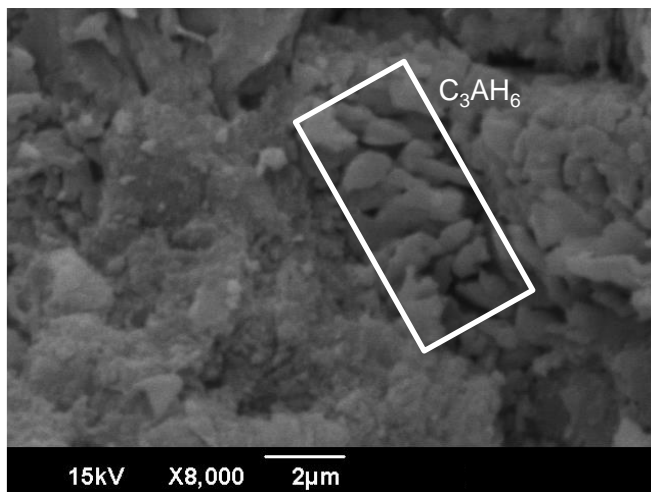


Figura 108– Imagem da microestrutura da pasta com 85% de cimento aluminoso e 15% de lama vermelha– C_3AH_6

4.5.5.5 Resistência à compressão das pastas produzidas com cimento aluminoso e lama vermelha

As pastas para avaliação da resistência à compressão foram produzidas com a mesma dosagem das pastas para investigação dos compostos hidratados (Tabela 50).

A Figura 109 apresenta a resistência à compressão média das pastas com 100% de cimento aluminoso e das pastas com 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso.

As pastas confeccionadas com 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso apresentaram valores de resistência à compressão menores do que os valores de resistência à compressão da pasta referência (100% de CA). Isto ocorreu devido ao cimento aluminoso ser substituído por lama vermelha, reduzindo a quantidade de aluminatos de cálcio disponíveis para formação dos compostos C_2AH_8 e C_3AH_6 .

Nas pastas produzidas com cimento aluminoso e lama vermelha, a resistência a compressão média das amostras com até 10% de lama vermelha diminuiu com o aumento do teor da LV. Porém, a resistência a

compressão média das pastas com 10 a 25% de LV permaneceram constante, indicando que a lama vermelha tem efeito *filler*; o qual será comprovado por meio dos resultados da resistência à compressão e absorção de água das argamassas apresentados nos itens 4.7.3 e 4.7.4, respectivamente.

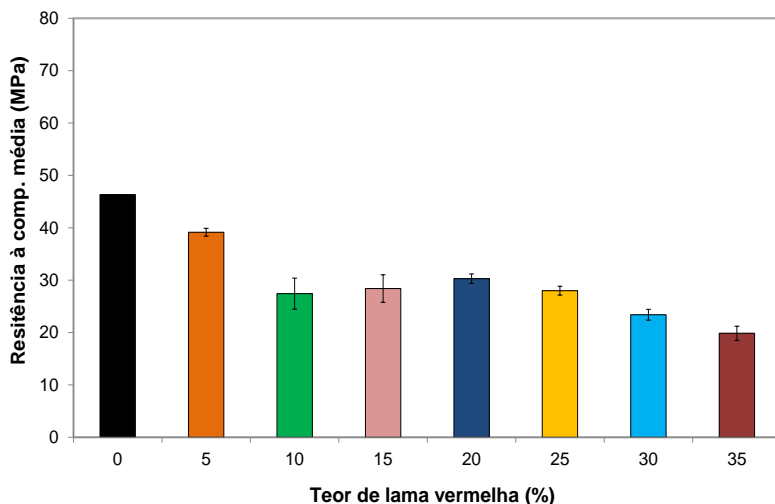


Figura 109– Resistência à compressão média das pastas com 5 a 35% de lama vermelha e da pasta com 100% CA

4.5.5.6 Avaliação da temperatura de hidratação das pastas produzidas com cimento aluminoso e lama vermelha

As pastas para avaliação de temperatura de hidratação também foram produzidas com 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso e relação água/agl. igual a 0,4.

A Figura 110 mostra a variação da temperatura de hidratação ao longo do tempo das pastas com 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso e da pasta referência com 100% de CA.

As curvas das pastas com 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso e 100% de CA apresentaram apenas um pico. Este pico é correspondente a hidratação dos aluminatos de cálcio. A presença dos aluminatos de cálcio hidratados (C_2AH_8 e C_3AH_6) foi confirmada por meio das técnicas de análise térmica diferencial, termogravimetria, difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

As amostras com 5 a 35% de lama vermelha apresentaram períodos de dormência e aceleração menores do que os períodos de dormência e aceleração da pasta com 100% de cimento aluminoso. Além disso, todas as pastas com lama vermelha apresentaram temperatura máxima de hidratação inferior a temperatura de hidratação da pasta referência (100% de CA).

A redução dos períodos de dormência, aceleração e temperatura máxima de hidratação das pastas com o acréscimo de lama vermelha ocorreram devido a lama vermelha não reagir com os compostos do cimento aluminoso para formar produtos hidratados. Ainda, devido a substituição do cimento aluminoso pela mesma, reduzindo a quantidade de aluminatos de cálcio e, conseqüentemente as reações de hidratação dos aluminatos de cálcio (exotérmicas).

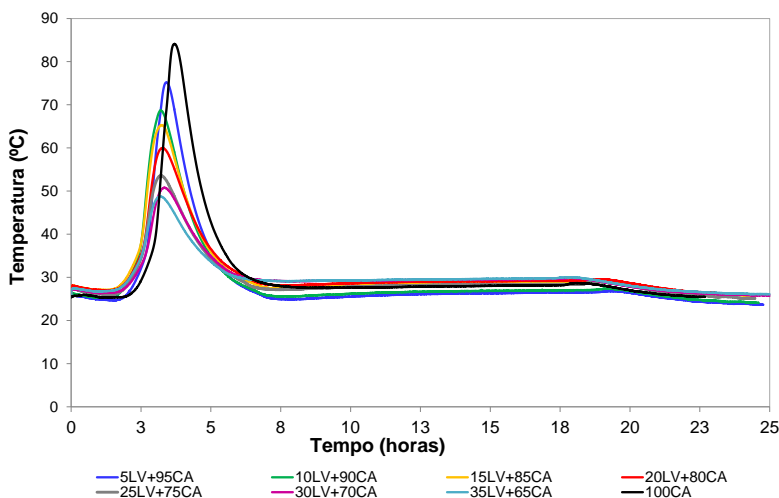


Figura 110-Temperaturas das pastas com 5 a 35% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso e da pasta referência ao longo do tempo

4.6 ESTUDO DE DOSAGEM DOS AGLOMERANTES EM ARGAMASSAS

4.6.1 Avaliação do teor de saturação do aditivo em argamassas com cimento aluminoso, lama vermelha ou cinza pesada e até 35% de gesso FGD

Para avaliar o teor de saturação do aditivo hiperplastificante e o teor máximo de cinza pesada para produção das amostras, foram produzidas argamassas com relação a/agl.=0,4; 0,6 a 1,0% de aditivo e com traço 1:3. As dosagens destas argamassas com as composições descritas abaixo são apresentadas no Apêndice 3:

- a) 95%CAFGD (90%CA+10%FGD)+5%LV;
- b) 95%CAFGD (90%CA+10%FGD)+5%CZP;
- c) 85%CAFGD (65%CA+35%FGD)+15%LV;
- d) 70%CAFGD (65%CA+35%FGD)+30%CZP.

A Tabela 54 apresenta o diâmetro médio de espalhamento das argamassas com lama vermelha. As argamassas com 5% de LV apresentaram diâmetro de espalhamento máximo de 227,6 mm (0,8% de aditivo).

Tabela 54: Diâmetro de espalhamento das argamassas com 95%CAFGD (90CA+10FGD)+5%LV e 85%CAFGD(65CA+35FGD)+15%LV

Amostra	Teor de aditivo (%)	Diâm. médio de espalhamento (mm)
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%LV+0,6 hiper.	0,6	213,67
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%LV+0,7 hiper.	0,7	220,00
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%LV+0,8 hiper.	0,8	227,60
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%LV+0,9 hiper.	0,9	220,75
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%LV+1,0 hiper.	1,0	215,00
85%CAFGD(65%CA+15%FGD)+15%LV+0,6 hiper.	0,6	N.M.*
85%CAFGD(65%CA+35%FGD)+15%LV+0,7 hiper.	0,7	N.M.
85%CAFGD(65%CA+35%FGD)+15%LV+0,8 hiper.	0,8	N.M.
85%CAFGD(65%CA+35%FGD)+15%LV+0,9 hiper.	0,9	N.M.
85%CAFGD(65%CA+35%FGD)+15%LV+1,0 hiper.	1,0	N.M.

N.M*= Não foi possível medir o diâmetro de espalhamento (argamassa muito seca).

A Tabela 55 apresenta o diâmetro médio de espalhamento das argamassas com cinza pesada. As argamassas com 5% de CZP e 0,8% de hiperplastificante apresentaram o maior o diâmetro de espalhamento (200,33 mm).

Tabela 55: Diâmetro de espalhamento das argamassas com 95%CAFGD (90CA+10FGD)+5%CZP e 70%CAFGD(65CA+35FGD)+30%CZP

Amostra	Teor de aditivo (%)	Diâm. médio de espalhamento (mm)
90% CA+10%FGD+0,6%hiper.	0,6	218,00
95% CAFGD(90% CA+10%FGD)+5%CZP+0,6 hiper.	0,6	182,00
95% CAFGD(90% CA+10%FGD)+5%CZP+0,7 hiper.	0,7	199,67
95% CAFGD(90% CA+10%FGD)+5%CZP+0,8 hiper.	0,8	200,33
95% CAFGD(90% CA+10%FGD)+5%CZP+0,9 hiper.	0,9	196,67
95% CAFGD(90% CA+10%FGD)+5%CZP+1,0 hiper.	1,0	195,60
70% CAFGD(65% CA+15%FGD)+30%CZP+0,6 hiper.	0,6	N.M.*
70% CAFGD(65% CA+35%FGD)+30%CZP+0,7 hiper.	0,7	N.M.
70% CAFGD(65% CA+35%FGD)+30%CZP+0,8 hiper.	0,8	N.M.
70% CAFGD(65% CA+35%FGD)+30%CZP+0,9 hiper.	0,9	N.M.
70% CAFGD(65% CA+35%FGD)+30%CZP+1,0 hiper.	1,0	N.M.

N.M.*= Não foi possível medir o diâmetro de espalhamento (argamassa muito seca).

A Figura 111 apresenta o diâmetro médio de espalhamento das argamassas produzidas com 95CAFGD(10FGD)+5%LV ou 5% de CZP. As argamassas produzidas com lama vermelha apresentaram diâmetro de espalhamento maior do que o diâmetro de espalhamento das argamassas confeccionadas com cinza pesada.

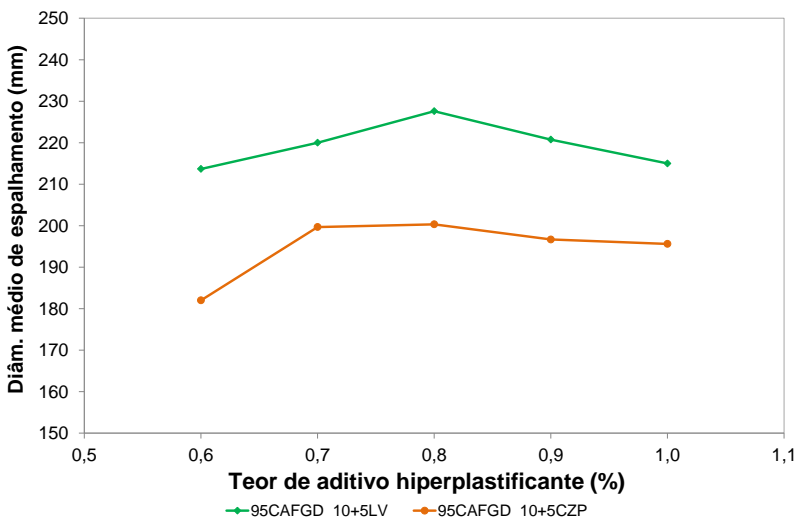


Figura 111–Diâmetro médio de espalhamento das argamassas produzidas com 95CAFGD(10FGD)+5%LV ou 5% de CZP

4.6.2 Avaliação do teor de saturação do aditivo em argamassas com cimento aluminoso, lama vermelha ou cinza pesada e 25% de gesso FGD

Para manter a relação a/agl. das argamassas igual a 0,4 e aumentar o diâmetro de espalhamento, foi reduzido o teor máximo de gesso FGD de 35% para 25%, mantendo os teores mínimos e máximos de LV e CZP entre 5 e 15%. Neste estudo foram produzidas argamassas com 0,6 a 1,2% de aditivo hiperplastificante, traço 1:3, conforme dosagens apresentadas no Apêndice 3.

Em geral, os diâmetros de espalhamento das argamassas com 85%CAFGD (75%CA+25%FGD)+15%LV e até 1,0% de hiperplastificante também aumentaram com o acréscimo de aditivo, conforme apresentado na Figura 112.

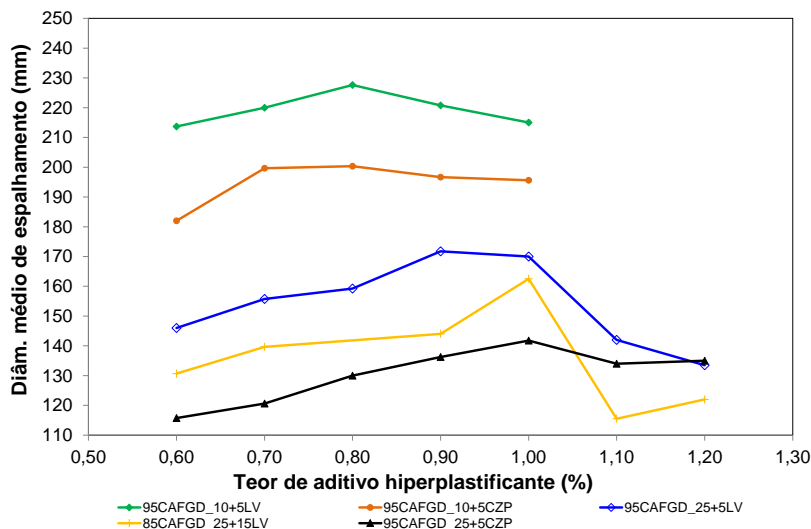


Figura 112—Diâmetro médio de espalhamento das argamassas com 95%CAFGD(10 a 25%FGD) +5%LV ou 5% de CZP e 85%CAFGD(25%FGD)+15%LV

O diâmetro de espalhamento das argamassas com 95%CAFGD+5%LV ou 5% CZP diminuíram conforme o teor de gesso FGD aumentou.

As argamassas com 95%CAFGD(10FGD)+5%LV+1,0% hiperplastificante apresentaram diâmetro de espalhamento de 215 mm. Porém, as argamassas com maior quantidade de gesso FGD: 95%CAFGD

(25FGD)+5%LV+1,0% hiperplastificante, apresentaram diâmetro de espalhamento de 170 mm.

As argamassas com 95%CAFGD(10FGD)+5%CZP apresentaram diâmetro de espalhamento maior do que o diâmetro de espalhamento das argamassas com 95%CAFGD(25FGD)+5%CZP, ou seja, quanto maior a adição de gesso FGD, menor o diâmetro de espalhamento das argamassas.

As argamassas com 95%CAFGD(25FGD)+5%LV apresentaram diâmetro de espalhamento maior do que o diâmetro de espalhamento das argamassas com 85%CAFGD(25FGD)+15%LV, mostrando que a substituição do cimento aluminoso e gesso FGD por lama vermelha reduz o diâmetro de espalhamento das argamassas. A redução do diâmetro de espalhamento das argamassas com o acréscimo de lama vermelha é devido a LV apresentar superfície específica maior ($16,24 \text{ m}^2/\text{g}$) do que a superfície específica do cimento aluminoso ($0,92 \text{ m}^2/\text{g}$) e gesso FGD ($3,16 \text{ m}^2/\text{g}$).

4.6.3 Avaliação do teor de saturação do aditivo em argamassas com cimento aluminoso, lama vermelha e 20% de gesso FGD

Afim de manter a relação a/agl. igual a 0,4 e atingir um diâmetro médio de espalhamento superior ou igual a 230 mm, o teor de gesso FGD foi reduzido de 25% para 20%. As argamassas deste estudo foram produzidas com 95%CAFGD(80%CA+20%FGD)+5%LV e 85%CAFGD(80%CA+20%FGD)+15%LV, 0,6 a 1,2% de aditivo hiperplastificante e com traço 1:3, conforme dosagens apresentadas no Apêndice 3.

O diâmetro de espalhamento máximo das argamassas com 5 e 15% de LV foi obtido com um teor de 1,0% de hiperplastificante, conforme apresentado na Figura 113.

Todas as argamassas produzidas com 5 e 15% de lama vermelha apresentaram diâmetro máximo de espalhamento de 161 mm e 140 mm, respectivamente (Figura 113). Além disso, quanto maior a substituição de CA+FGD por LV, menor o diâmetro de espalhamento das argamassas. Isto ocorreu devido a lama vermelha apresentar superfície específica maior do que a superfície específica do cimento aluminoso e gesso FGD.

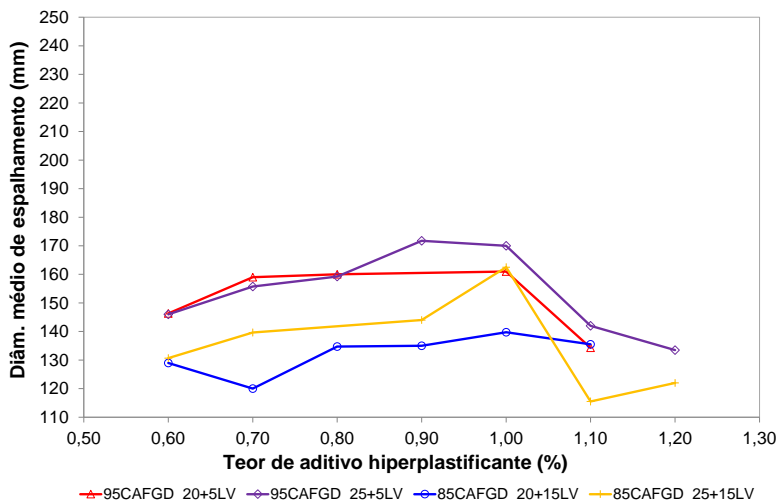


Figura 113—Diâmetro médio de espalhamento das argamassas com 95%CAFGD (20 ou 25%FGD)+5%LV e 85%CAFGD(20 ou 25%FGD)+15%LV

As argamassas produzidas com 25% de gesso FGD apresentaram diâmetro médio de espalhamento maior do que o diâmetro médio de espalhamento das argamassas com 20% de gesso FGD. Este fato não era esperado, visto que as argamassas com 10% de gesso FGD apresentaram diâmetro de espalhamento menor do que o diâmetro de espalhamento das argamassas com 25% de gesso FGD (maior substituição de material com superfície específica maior, menor o diâmetro de espalhamento). Entretanto, o fato das argamassas com 20% de gesso FGD não apresentarem diâmetro de espalhamento maior do que o diâmetro de espalhamento das argamassas com 25% de gesso FGD pode estar relacionado com as reações de hidratação destas amostras.

Os resultados do calor de hidratação das pastas com 75%CA+25%FGD (Figura 93) mostraram que apesar do tempo para precipitação do dihidrato ser maior nestas pastas do que o tempo para precipitação do dihidrato nas pastas com 80%CA+20%FGD, o tempo para formação da etringita e aluminatos de cálcio é maior nas pastas com 20% de gesso FGD do que nas pastas com 25% de FGD.

4.6.4 Avaliação do teor de saturação do aditivo em argamassas com cimento aluminoso, gesso FGD, LV e CZP e determinação da relação água/aglomerante

Para aumentar o diâmetro de espalhamento das argamassas, as mesmas foram produzidas com relação a/agl. 0,45 e 0,50. O teor máximo de gesso FGD de 20% foi definido com base no índice de consistência das argamassas, teor de etringita e resistência à compressão das pastas com confeccionadas com cimento aluminoso e gesso FGD.

As argamassas deste estudo foram confeccionadas com 15% de lama vermelha (teor máximo determinado no estudo de dosagem dos aglomerantes em pastas), 5% de cinza pesada, 20% de gesso FGD, relação a/agl. 0,45 ou 0,50 e 0,6 a 1,3% de aditivo hiperplastificante. As dosagens das argamassas são apresentadas no Apêndice 3.

A Figura 114 apresenta os diâmetros de espalhamento das argamassas com 80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+15%LV+5CZP e relação a/agl. de 0,45 e 0,50. As argamassas com relação a/agl. de 0,45 apresentaram diâmetro máximo de espalhamento de até 195,5 mm, porém, as amostras com relação a/agl. de 0,50 apresentaram diâmetro máximo de espalhamento de até 296 mm.

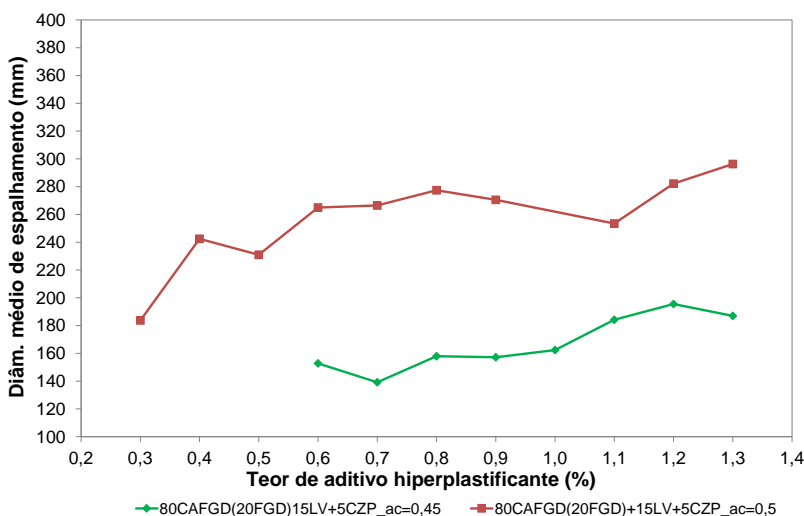


Figura 114— Diâmetro de espalhamento das argamassas com 80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+15%LV+5CZP e relação a/agl. = 0,45 ou 0,50

Os diâmetros de espalhamento das argamassas com 80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+15%LV+5%CZP, relação a/agl. 0,45 e até 1,2% de hiperplastificante aumentaram com o acréscimo de aditivo (saturação= 1,2%), conforme apresentado na Figura 149. Além disso, somente a argamassa com 80%CAFGD (80%CA+20%FGD) +15% LV+ 5%CZP, relação a/agl. 0,45 e 1,2% de aditivo hiperplastificante apresentou diâmetro de espalhamento superior a 195,5 mm (Figura 128).

Nas argamassas com 80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+15%LV+ 5%CZP, relação a/agl. de 0,50 e até 0,8% de hiperplastificante, quanto maior o teor de aditivo, maior o diâmetro de espalhamento da argamassa (saturação= 0,8%) (Figura 128). As argamassas com 0,4 e 0,8% de aditivo hiperplastificante apresentaram diâmetro de espalhamento de 240 a 277 mm, respectivamente.

Com base nos resultados deste estudo, a relação a/agl. para produção das argamassas foi definida em 0,5.

4.6.5 Definição do teor de aditivo hiperplastificante

Para definir o teor de aditivo hiperplastificante, as argamassas foram produzidas com relação a/agl. de 0,5, traço 1:3, 0,3 a 1,5% de aditivo hiperplastificante, gesso FGD (5 a 15%). 15% de lama vermelha e 5% de cinza pesada. As dosagens das argamassas são apresentadas no Apêndice 3.

A Figura 115 apresenta os diâmetros de espalhamento das argamassas com cimento aluminoso, 5 a 20% de gesso FGD, 15% de lama vermelha, 5% de cinza pesada, relação a/agl. 0,50 e 0,4 a 1,3% de aditivo hiperplastificante. Todas estas argamassas apresentaram diâmetro de espalhamento superior a 200 mm.

O teor de saturação do aditivo nas argamassas com 80%CAFGD (5, 10, 15 ou 20%FGD) +15%LV+5%CZP variou de 0,8 a 0,9%. Além disso, quanto maior o teor de gesso FGD, menor o diâmetro de espalhamento das argamassas. A redução do diâmetro de espalhamento com o acréscimo de gesso FGD é devido o cimento aluminoso apresentar superfície específica menor do que a superfície específica do gesso FGD.

As argamassas com 0,4% de hiperplastificante e 80%CAFGD (5, 10, 15 ou 20%FGD) +15%LV+5%CZP apresentaram diâmetro de espalhamento mínimo de 242 mm e máximos de 281 mm. Visto que a redução do teor da lama vermelha para 5 e 10% aumentaria o diâmetro de espalhamento das amostras, o teor de aditivo hiperplastificante para produção das argamassas foi definido em 0,4%.

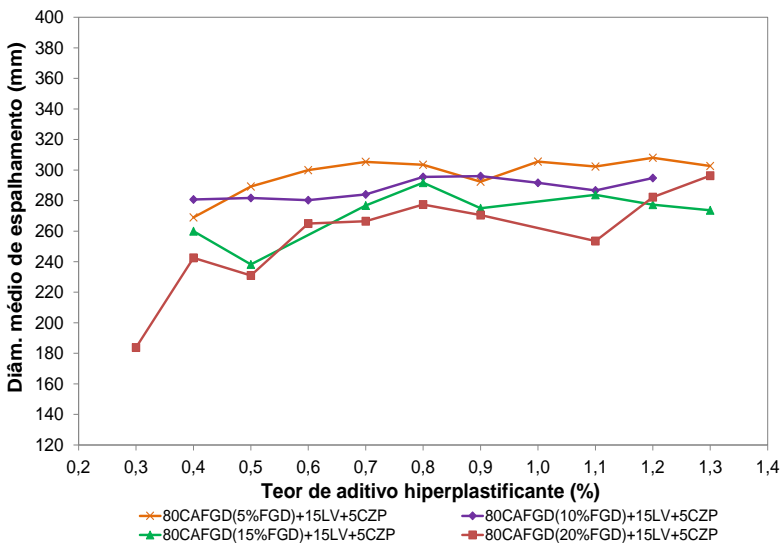


Figura 115–Diâmetro de espalhamento das argamassas com 80% CAFGD (5 a 20%FGD)+15%LV+5CZP e relação a/agl. = 0,50

4.7 PRODUÇÃO DE ARGAMASSAS COM AGLOMERANTES ECOEFICIENTES

4.7.1 Difração de raios-X em argamassas produzidas com aglomerantes ecoeficientes

Para a investigação dos compostos hidratados as argamassas foram produzidas com traço de 1:3, relação a/agl. igual a 0,5 e 0,4% de aditivo hiperplastificante. As dosagens utilizadas para produção das argamassas são apresentadas nas Tabelas 27 e 28.

A Figura 116 mostra os difratogramas das argamassas produzidas com 100% de cimento aluminoso (A0) e, das argamassas com 5 a 20% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso (A1 a A5). As fases identificadas nas argamassas A0 foram CAH_{10} (1), C_2AH_8 (2), C_3AH_6 (3), AH_3 -gibbsita (4), SiO_2 – quartzo (5), C_2AS -gelenita (6) e anortita (10). O quartzo e anortita são provenientes da areia utilizada na produção das argamassas. As fases CAH_{10} (1), C_2AH_8 (2), C_3AH_6 (3), AH_3 -gibbsita (4) são resultantes da hidratação dos compostos do cimento aluminoso e, a C_2AS -gelenita (6) é uma fase mineralógica que está presente no cimento aluminoso.

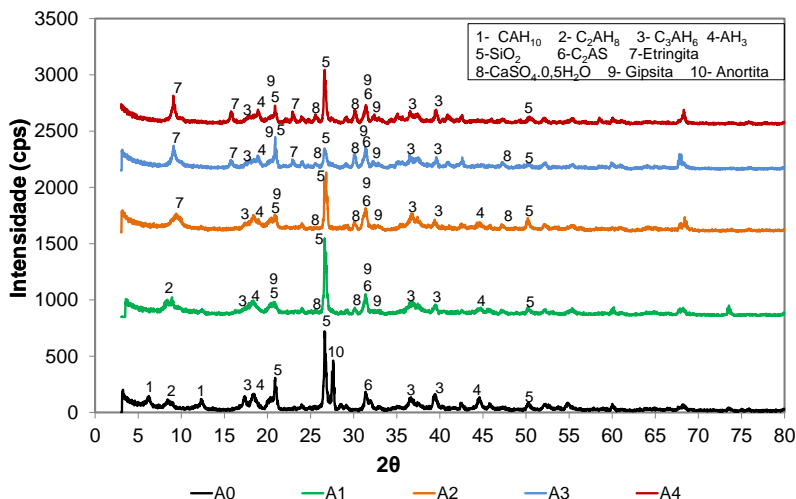


Figura 116-Difratogramas das argamassas A0 a A4 aos 28 dias

Diferente das argamassas A0, as argamassas com 5% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso (A1) não apresentaram as fases CAH_{10} (1) e anortita (10), entretanto, apresentaram as fases $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (8) e gipsita (9). A ausência da fase CAH_{10} está relacionada com a menor quantidade de aluminatos de cálcio disponíveis para hidratar e formar esta fase mineralógica, consequência da substituição do cimento aluminoso por gesso FGD.

A presença da fase $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ mostra que parte do sulfato de cálcio hemidrato (FGD 150°C) adicionado na mistura não reagiu com os compostos do cimento aluminoso e/ou água para formar produtos hidratados. A hidratação do sulfato de cálcio hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) resultou na formação da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A ausência da etringita nestas pastas está associada ao baixo teor de sulfato de cálcio hemidrato presente na mistura para reagir com os aluminatos de cálcio e água para formar etringita, conforme também verificado no estudo de investigação dos compostos hidratados em pastas com cimento aluminoso e gesso FGD.

As argamassas A2 a A4 não apresentaram as fases CAH_{10} e C_2AH_8 e apresentaram a fase etringita. A ausência dos aluminatos de cálcio hidratados CAH_{10} e C_2AH_8 ocorreu devido a substituição do cimento aluminoso por gesso FGD, reduzindo a quantidade dos aluminatos de cálcio disponíveis para hidratação, também, devido aos aluminatos de

cálcio reagirem com o sulfato de cálcio hemidrato e água para formar etringita.

A etringita começa a ser formada somente nas argamassas com 10% de gesso FGD (A2), pois existe uma quantidade de aluminatos de cálcio/sulfato de cálcio hemidrato ideal para a formação da etringita.

As Figuras 117 a 119 apresentam os difratogramas das argamassas B0 a B4, C0 a C4 e D0 e D4, respectivamente.

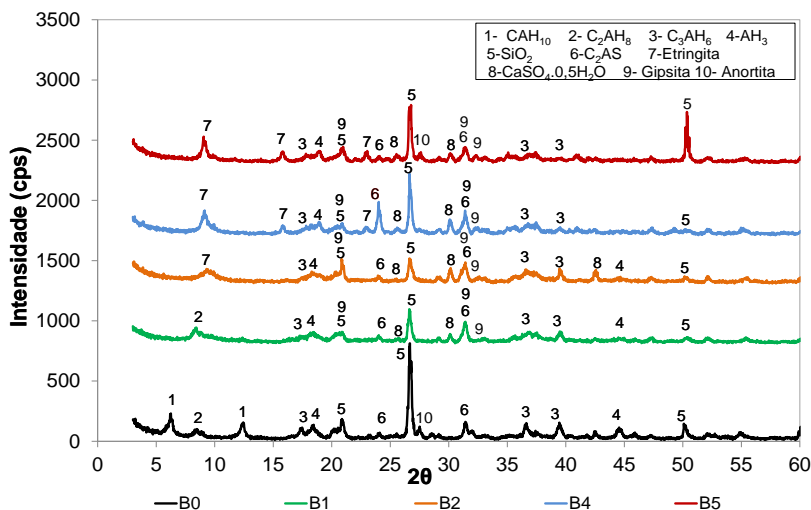


Figura 117- Difratogramas das argamassas B0 a B5 aos 28 dias

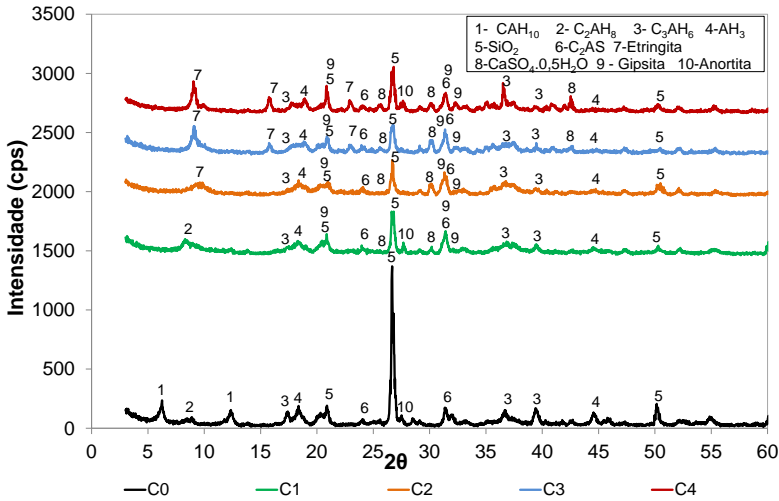


Figura 118- Difratomogramas das argamassas C0 a C4 aos 28 dias

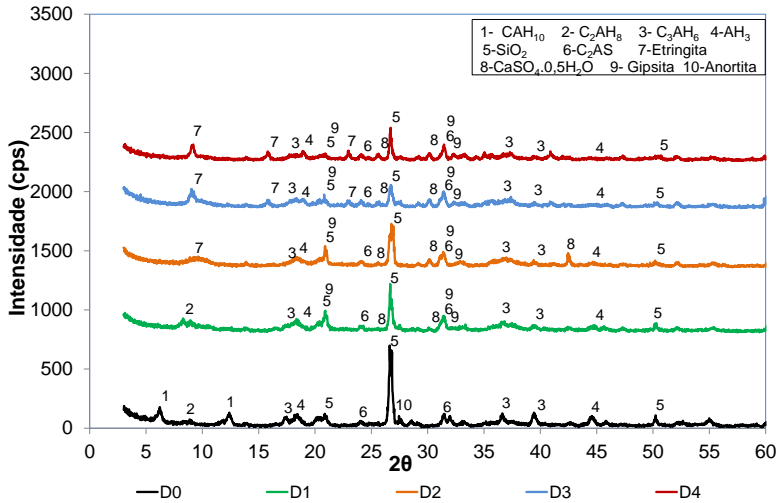


Figura 119- Difratomogramas das argamassas D0 a D4 aos 28 dias

As argamassas com 5, 10 e 15% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso (B0, C0 e D0) apresentaram as mesmas fases mineralógicas que as argamassas A0; mostrando que a substituição do

cimento aluminoso por lama vermelha não modificou a estrutura mineralógica das argamassas (Figuras 117 a 119).

As argamassas B2 a B4, C2 a C4 e D2 a D4 apresentaram as mesmas fases mineralógicas do que as fases das argamassas A2 a A4, confirmando que a substituição do cimento aluminoso e gesso FGD por lama vermelha não alterou a estrutura mineralógica das argamassas.

Além disso, as amostras B1, C1 e D1 apresentaram a mesma estrutura mineralógica dos que as argamassas A1, as quais apresentaram as fases C_2AH_8 (2), C_3AH_6 (3), AH_3 -gibbsita (4), SiO_2 – quartzo (5), C_2AS -gelenita (6), $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ (8) e gipsita (9).

Nas argamassas A0 a A4, B0 a B4, C0 a C4 e D0 a D4, quanto maior o teor de gesso FGD, maior a intensidade do pico correspondente a fase etringita (Tabela 56), indicando que quanto maior o teor de gesso FGD, maior a quantidade de etringita formada. Este fato também foi verificado no estudo de investigação dos compostos hidratados das pastas produzidas com 10 a 35% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso.

Além disso, as intensidades dos picos correspondentes a etringita foram maiores nas argamassas produzidas com as menores relações CA/gesso FGD (A4, B4, C4 e D4) e mais próximas da relação CA/gesso ideal (igual a 1,86; item 3.3.3.2).

Tabela 56: Intensidade do pico correspondente a etringita do difratograma das argamassas A0 a A4, B0 a B4, C0 a C4 e D0 a D4 e relação CA/FGD

Amostra	Intensidade (cps)	Relação CA/FGD
A0	-	0,00
A1	-	19,00
A2	168,00	9,00
A3	221,00	5,70
A4	264,00	4,00
B0	-	0,00
B1	-	19,00
B2	118,00	9,00
B3	216,00	5,70
B4	229,00	4,00
C0	-	0,00
C1	-	19,00
C2	128,00	9,00
C3	254,00	5,70
C4	283,00	4,00
D0	-	0,00
D1	-	19,00
D2	101,00	9,00
D3	172,00	5,70
D4	178,00	4,00

A Figura 120 apresenta os difratogramas das argamassas produzidas com cimento aluminoso, gesso FGD e cinza pesada (E0 a E4). As argamassas com 5% de cinza pesada em substituição ao cimento aluminoso (E0) apresentaram as mesmas fases mineralógicas do que as fases das amostras com 100% de CA (A0), mostrando que a substituição do cimento aluminoso por CZP não modificou a estrutura mineralógica das argamassas.

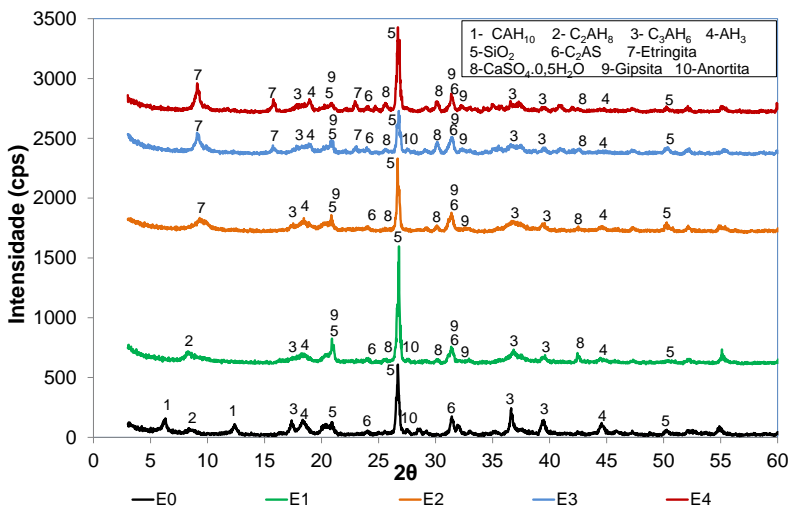


Figura 120- Difratoigramas das argamassas E0 a E4 aos 28 dias

As argamassas E1 apresentaram as mesmas fases mineralógicas do que as amostras B1: C_2AH_8 (2), C_3AH_6 (3), AH_3 -gibbsita (4), SiO_2 (5), C_2AS (6), $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ (8) e gipsita (9).

As argamassas E2 a E4 também apresentaram a fase etringita e não apresentaram a presença da fase C_2AH_8 . A ausência da fase C_2AH_8 está associada a menor quantidade de aluminatos cálcio disponíveis na mistura devido a substituição do cimento aluminoso por gesso FGD, também, devido as reações de hidratação para formação da etringita.

A Tabela 57 apresenta a intensidade do pico correspondente a etringita do difratograma das argamassas E0 a E4 e a relação CA/FGD. Também, quanto maior o teor de gesso FGD e menor a relação CA/FGD, maior a intensidade do pico associado a presença de etringita.

Tabela 57: Intensidade do pico correspondente a etringita do difratograma das argamassas E0 a E4 e relação CA/FGD

Amostra	Intensidade (cps)	Relação CA/FGD
E0	-	0,00
E1	-	0,00
E2	135,00	135,00
E3	197,00	197,00
E4	260,00	260,00

As Figuras 121 a 123 apresentam os difratogramas das argamassas F0 a F4, G0 a G4 e H0 e H4, respectivamente.

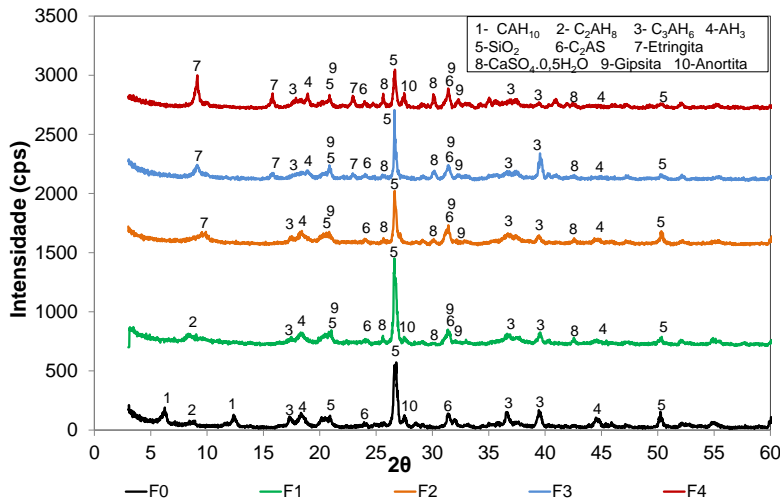


Figura 121- Difratogramas das argamassas F0 a F4 aos 28 dias

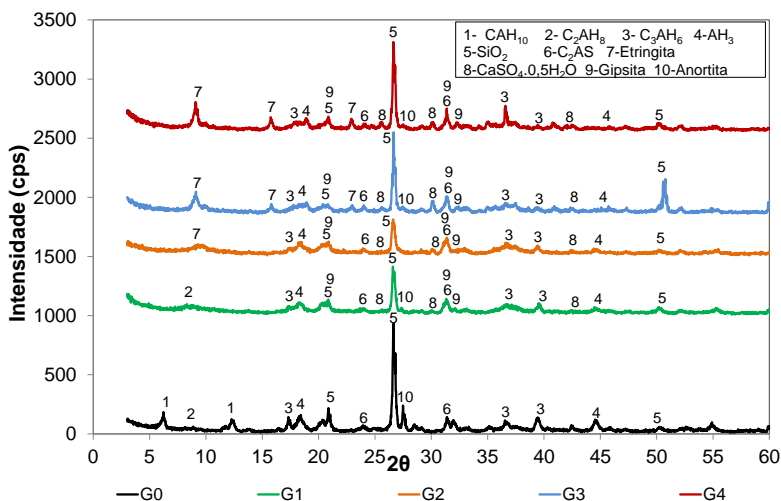


Figura 122- Difratoigramas das argamassas G0 a G4 aos 28 dias

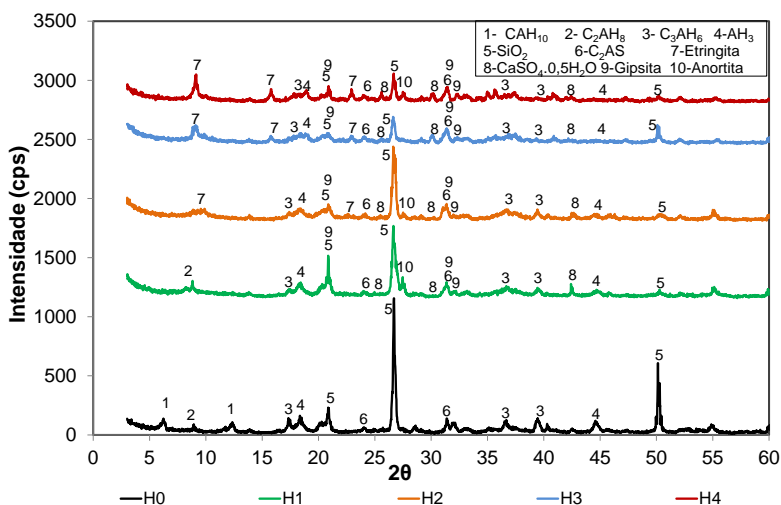


Figura 123- Difratoigramas das argamassas H0 a H4 aos 28 dias

As fases detectadas nas argamassas com cimento aluminoso e 5, 10 ou 15% de lama vermelha mais 5% de cinza pesada (F0, G0 e H0) foram as mesmas fases identificadas nas argamassas A0, confirmando que a substituição do cimento aluminoso por lama vermelha e/ou cinza pesada não modificou a estrutura mineralógica das argamassas.

Nas argamassas F1, G1 e H1 foram identificadas as mesmas fases mineralógicas do que as fases das argamassas A1, B1, C1 e D1, as quais foram produzidas com a mesma relação CA/FGD (19,0).

As argamassas F2 a F4, G2 a G4, H2 e H4 também apresentaram a presença de etringita e a ausência das fases mineralógicas CAH_{10} e C_2AH_8 , bem como detectado em todas as argamassas com relação CA/FGD igual a 9,0; 5,7 e 4,0. Além disso, nestas argamassas, quanto maior o teor de FGD e menor a relação CA/FGD, maior a intensidade do pico correspondente a fase etringita, conforme apresentado na Tabela 58.

Tabela 58: Intensidade do pico correspondente a etringita do difratograma das argamassas F0 a F4, G0 a G4 e H0 e H4 e relação CA/FGD

Amostra	Intensidade (cps)	Relação CA/FGD
F0	-	0,00
F1	-	19,00
F2	124,00	9,00
F3	143,00	5,70
F4	300,00	4,00
G0	-	0,00
G1	-	19,00
G2	104,00	9,00
G3	198,00	5,70
G4	254,00	4,00
H0	-	0,00
H1	-	19,00
H2	113,00	9,00
H3	171,00	5,70
H4	250,00	4,00

Os resultados da análise de difratometria de raios-X realizadas em argamassas mostraram que as fases mineralógicas das argamassas com cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha e ou cinza pesada são as mesmas do que as fases das amostras produzidas sem com cimento aluminoso, gesso FGD, LV e/ou CZP; mostrando que a LV e a CZP não reagiram para formar novos compostos hidratados e não alteraram a estrutura mineralógica das argamassas. Entretanto, a formação das fases

mineralógicas variou de acordo com o teor de cimento aluminoso substituído por gesso FGD.

Apesar do objetivo geral desta pesquisa ser o encapsulamento dos metais pesados na estrutura da etringita e, as argamassas com relação CA/FGD igual a 19,0 (A1 a H1) não apresentarem etringita, optou-se por produzir todas as argamassas para fins comparativos.

4.7.2 Análises de calorimetria diferencial exploratória e termogravimétrica das argamassas produzidas com aglomerantes ecoeficientes

As curvas das análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e termogravimétrica (TGA) da argamassa com A0 (100% CA) são apresentadas na Figura 124.

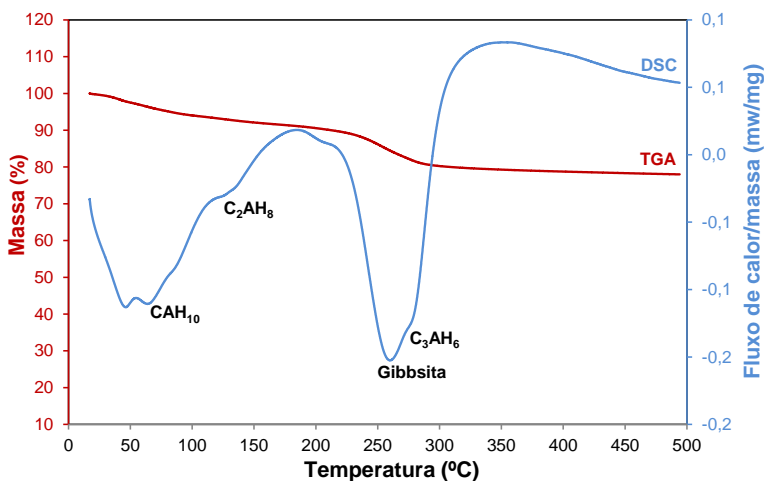


Figura 124- Análises de calorimetria diferencial de exploratória (DSC) e termogravimétrica (TGA) da argamassa A0 aos 28 dias

A curva DSC da argamassa A0 apresenta um pico endotérmico entre 17 e 50°C, o qual está associado a perda de água de umidade. A presença de água nestas argamassas ocorreu devido as argamassas não serem submetidas a secagem antes das análises TGA e DSC, pois a temperatura influenciaria na hidratação dos compostos aluminosos. O pico endotérmico a 110°C indica a presença do composto CAH₁₀ e, o pico endotérmico aproximadamente a 140°C está associado ao composto C₂AH₈. A perda de massa entre 175 e 315°C e, a presença de duplo pico

endotérmico na curva DSC entre 270 e 295 °C são correspondentes a presença da gibbsita e C_3AH_6 , respectivamente. A presença do CAH_{10} , C_2AH_8 , gibbsita e C_3AH_6 nas argamassas A0 também foram confirmadas por meio da análise de difratometria de raios-X.

A Figura 125 apresenta as curvas das análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD (A1 a A4).

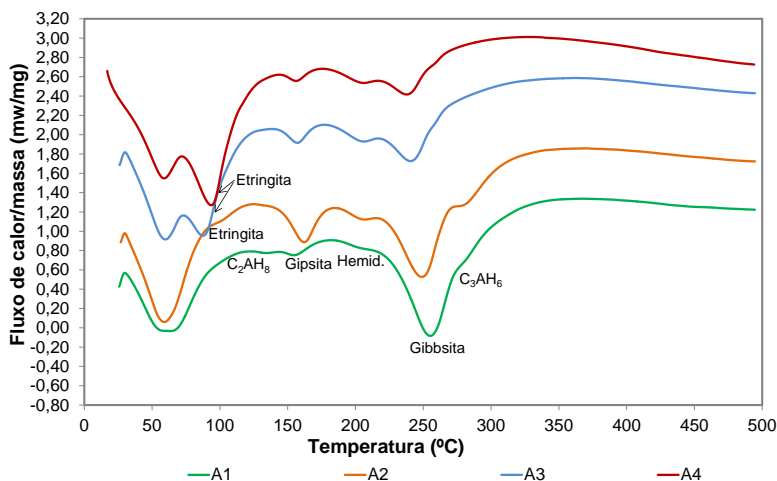


Figura 125-Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas A1 a A4 aos 28 dias

Diferente da argamassa A0, as argamassas A1 não apresentaram na curva DSC o pico endotérmico correspondente ao CAH_{10} , entretanto, na curva DSC desta argamassa aparecem dois novos picos endotérmicos: o primeiro a 160°C associado a presença de gipsita (desidratação $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) e, o segundo aproximadamente a 180°C correspondente a transição do sulfato de cálcio hemidrato ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) para anidrita solúvel.

Os resultados da análise de difratometria de raios-X nas argamassas A1 também apresentaram C_2AH_8 , gibbsita, C_3AH_6 , gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, confirmando a presença destes compostos.

As curvas DSC das argamassas A2 a A4 apresentaram picos endotérmicos a 60°C, 100°C, 160 e 180°C, associados a perda de água de umidade, a presença da etringita, gipsita e $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$,

respectivamente. Além disso, as curvas DSC destas argamassas apresentaram duplo pico endotérmico entre 270 e 295°C associados a presença da gibbsita e C_3AH_6 , respectivamente.

Nas argamassas A2 a A4, quanto maior o teor de gesso FGD e menor a relação CA/FGD, maior o pico endotérmico associado a presença de etringita. Também quanto maior o teor de gesso FGD e menor a relação CA/FGD, menores os picos endotérmicos relacionados a gipsita, gibbsita e C_3AH_6 , mostrando que os compostos aluminosos do cimento reagiram com o sulfato de cálcio do gesso FGD e água para formar etringita. Estes resultados foram confirmados por meio da análise de difratometria de raios-X.

As curvas das análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das argamassas B0 a B1, C0 a C1 e D0 a D1 são apresentadas nas Figuras 126 a 128, respectivamente.

As curvas DSC das argamassas com B0, C0 e D0 apresentaram os mesmos picos endotérmicos do que as curvas DSC das argamassas A0, confirmando que a lama vermelha não reagiu com os compostos do cimento aluminoso para formar produtos de hidratação; não modificando a estrutura mineralógica destas argamassas.

As curvas DSC das argamassas B1, C1 e D1 apresentaram os mesmos picos endotérmicos das curvas DSC das argamassas A1 em substituição ao cimento aluminoso: C_2AH_8 , gipsita, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, gibbsita e C_3AH_6 . A presença destes compostos foi confirmada por meio da análise de difratometria de raios-X.

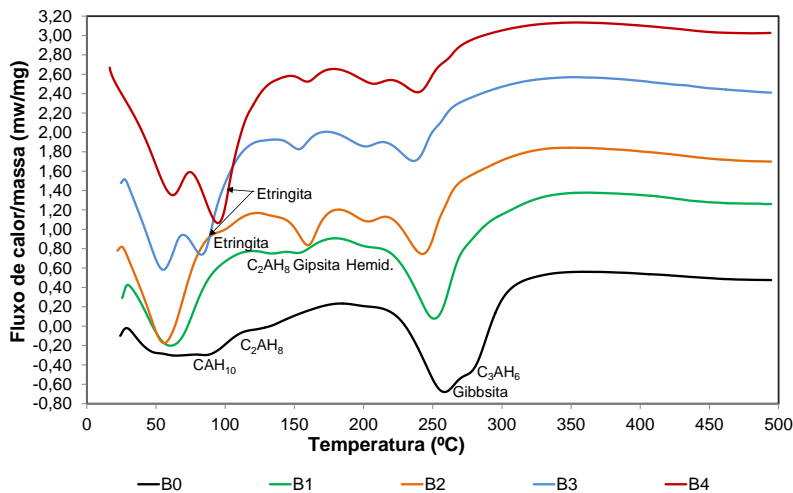


Figura 126- Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas B0 a B4 aos 28 dias

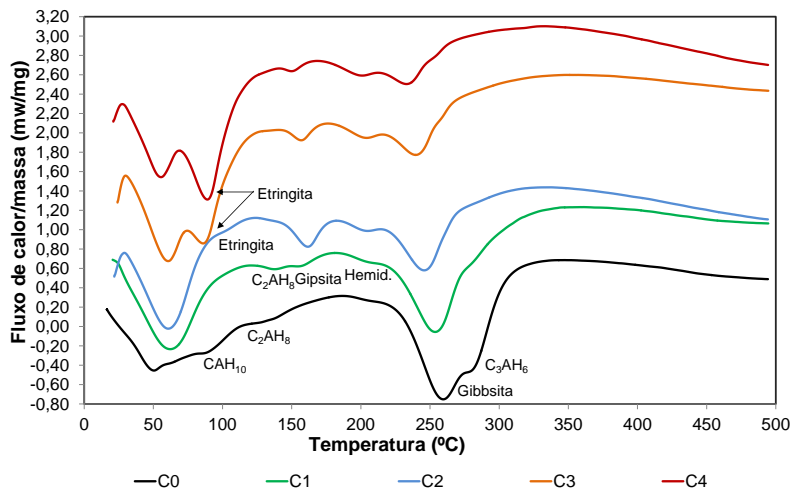


Figura 127- Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas C0 a C4 aos 28 dias

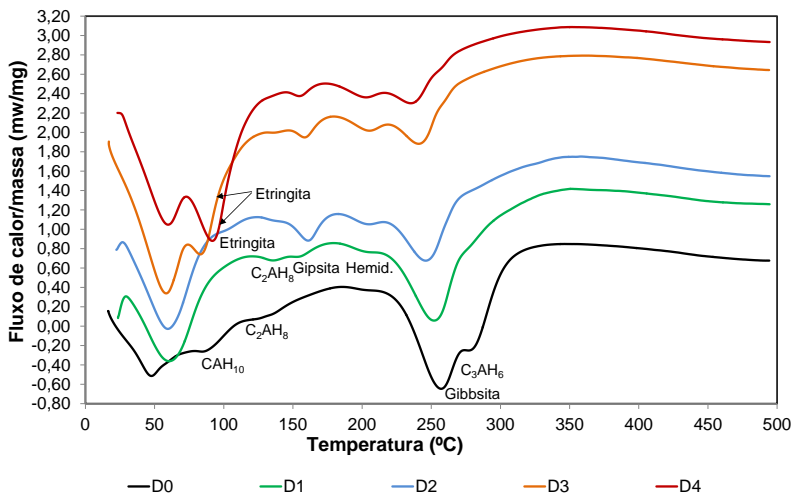


Figura 128-Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas D0 a D4 aos 28 dias

Assim como as curvas DSC das argamassas A2 a A4, as curvas DSC das argamassas B2 a B4, C2 a C4 e D2 a D4, produzidas com relação CA/FGD igual a 9,0; 5,7 e 4,0; apresentaram picos endotérmicos a 60°C, 100°C, 160 e 180°C, associados a perda de água de umidade, a presença da etringita, gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e, ainda, duplo pico endotérmico entre 270 e 295°C associados a presença da gibbsita e C_3AH_6 , respectivamente. Também, quanto maior o teor de gesso FGD e menor a relação CA/FGD, maior a intensidade do pico endotérmico correspondente a presença de etringita. A presença da etringita, gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, gibbsita e C_3AH_6 nestas argamassas também foi confirmada por meio das análises de difratometria de raios-X

As curvas das análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas E, F, G e H são apresentadas nas Figuras 129 a 132.

As curvas DSC das argamassas com 5% de cinza pesada em substituição ao cimento aluminoso (E0) e, das argamassas com 5, 10 e 15% de lama vermelha mais 5% de cinza pesada (F0, G0 e H0), apresentaram os mesmos picos endotérmicos das curvas DSC da argamassa A0, confirmando que tanto a LV como a cinza pesada não reagiram com os compostos do cimento aluminoso e gesso FGD para formar novos produtos de hidratação; não modificando a estrutura

mineralógica destas argamassas. A presença destes compostos também foi detectada por meio das análises de difratometria de raios-X.

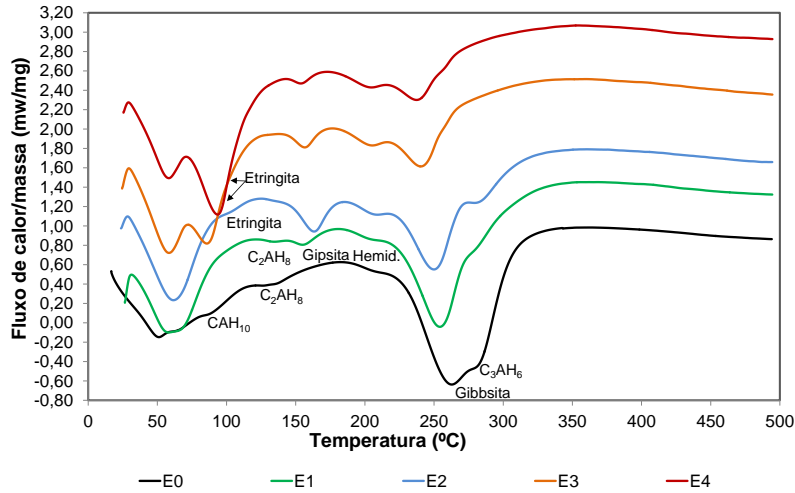


Figura 129- Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das argamassas E0 a E4 aos 28 dias

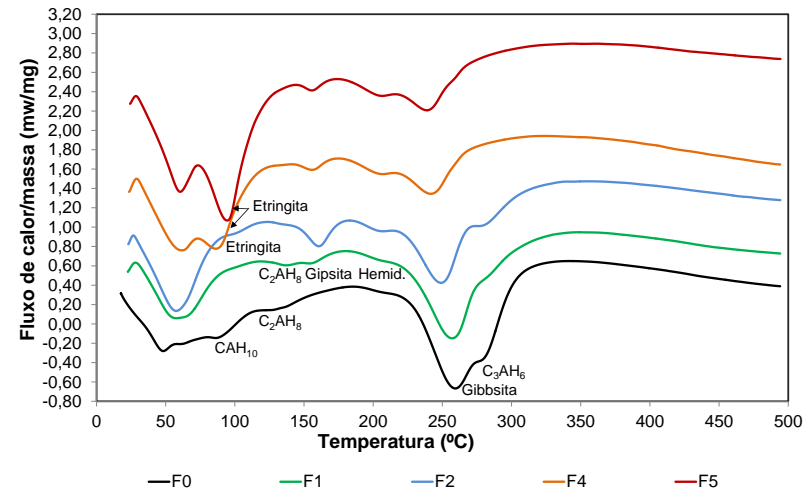


Figura 130- Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas F0 a F4 aos 28 dias

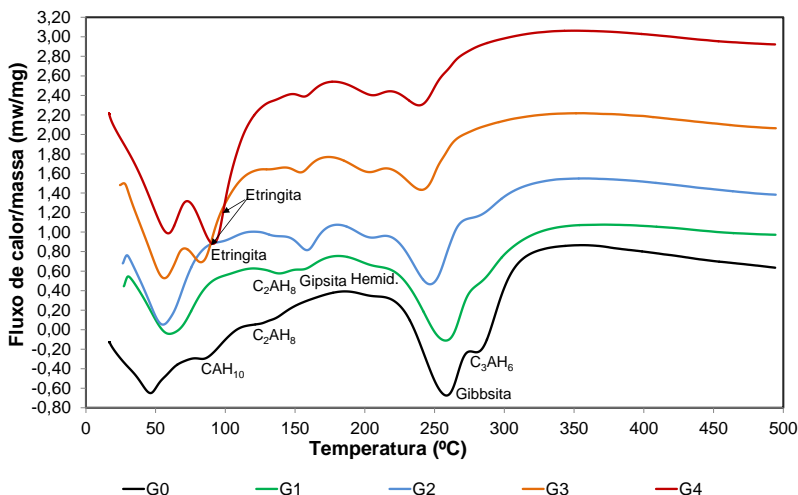


Figura 131-Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das argamassas G0 a G4 aos 28 dias

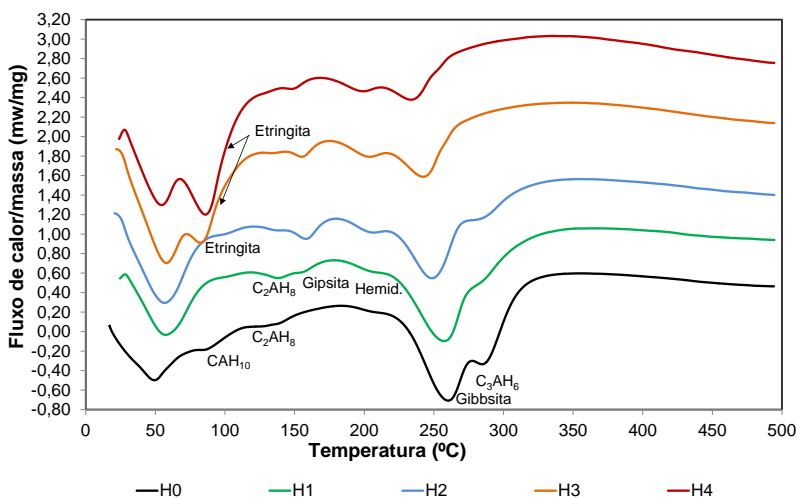


Figura 132-Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das argamassas H0 a H1 aos 28 dias

As curvas DSC das amostras E1, F1, G1 e H1, produzidas com a mesma relação CA/FGD (19,0), apresentaram os mesmos picos

endotérmicos do que os picos endotérmicos das argamassas A1 que também foi confeccionada com relação CA/FGD igual a 19,0.

Nas curvas DSC das argamassas E2 a E4, F2 a F4, G2 a G4 e H2 e H4 foram identificados picos endotérmicos nas temperaturas de 60°C, 100°C, 160 e 180°C, correspondentes a perda de água de umidade, a presença da etringita, gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, e, ainda, duplo pico endotérmico entre 270 e 295°C associados a presença da gibbsita e C_3AH_6 , respectivamente. Nestas argamassas, quanto maior o teor de gesso FGD e menor a relação CA/FGD, maior a intensidade do pico endotérmico correspondente a etringita e, menor a intensidade dos picos correspondentes a gibbsita e C_3AH_6 , indicando que os compostos aluminosos do cimento reagiram com o sulfato de cálcio hemidrato do gesso FGD e água para formar etringita. A presença destes compostos nestas argamassas também foi detectada por meio das análises de difratometria de raios-X.

Os resultados das análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das argamassas confirmaram que a lama vermelha e a cinza pesada não modificaram a estrutura mineralógica das argamassas. Porém, como também verificado nos resultados das análises de difratometria de raios-X, a substituição do cimento aluminoso por gesso FGD influenciou na formação dos compostos hidratados. Ainda, como visto nos resultados das análises de difratometria de raios-X das argamassas, a etringita é formada somente nas argamassas com relação CA/FGD de 9,0; 5,7 e 4,0; indiferente da quantidade de lama vermelha e/ou cinza pesada adicionada, sendo que, quanto maior o teor de gesso FGD e menor a relação CA/FGD maior a intensidade dos picos endotérmicos correspondentes a etringita.

4.7.3 Resistência à compressão e à tração na flexão das argamassas confeccionadas com aglomerantes ecoeficientes

As argamassas produzidas para avaliação da resistência à compressão e tração na flexão também foram moldadas com traço 1:3, relação a/agl igual a 0,5 e 0,4% de aditivo hiperplastificante. As Tabelas 27 e 28 apresentam as dosagens dos materiais utilizados na produção das argamassas para avaliação da resistência à compressão e tração na flexão.

A Figura 133 mostra os resultados da resistência à compressão média aos 28 dias das argamassas A0 a A4, B0 a B4, C0 a C4 e D0 a D4.

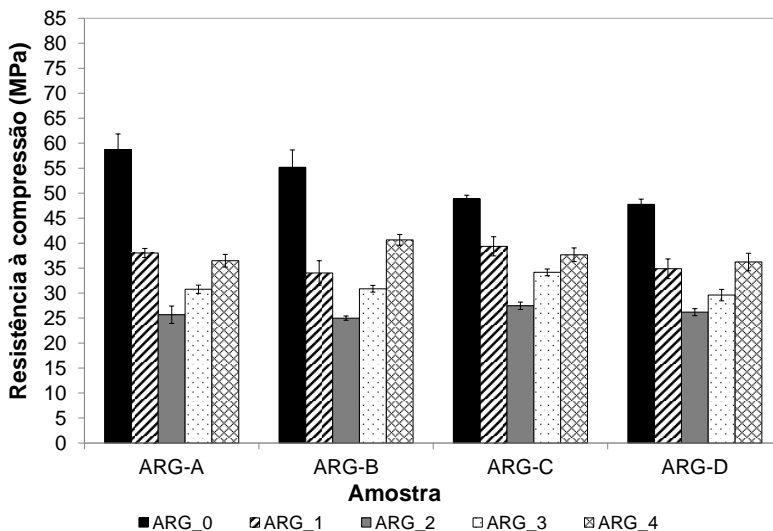


Figura 133- Resistência à compressão média das argamassas A, B, C e D aos 28 dias

As argamassas com substituição do cimento aluminoso por gesso FGD e/ou lama vermelha (A1-A4, B0-B4, C0-C4, D0-D4) apresentaram resistência à compressão menor do que as argamassas com 100% de cimento aluminoso (A0), pois ocorreu uma redução na formação dos aluminatos de cálcio hidratados devido a menor quantidade de aluminatos de cálcio disponíveis na mistura, causada pela substituição do cimento aluminoso.

O comportamento da resistência à compressão das argamassas B1-B4, C1-C4 e D1-D4, produzidas com cimento aluminoso, gesso FGD e 5 a 15% de lama vermelha, foi semelhante ao comportamento da resistência à compressão das argamassas A1-A4 (CA e FGD), mostrando que resistência à compressão das argamassas apresenta variação significativa somente quando a relação CA/FGD é alterada. Ainda, das argamassas B1, C1 e D1, a resistência a compressão média das amostras C1 e D1 (10 e 15% de LV) permaneceram constante, indicando que a lama vermelha tem efeito *filler*, conforme será confirmado por meio dos valores de sorptividade das argamassas.

Nas argamassas com relação CA/FGD variando de 9,0 a 19,0 (A1-A2, B1-B2, C1-C2 e D1-D2), quanto menor a relação CA/FGD, menor a resistência à compressão. Entretanto, a resistência a compressão das

argamassas aumentou quando a relação CA/FGD diminuiu para 5,7. A baixa resistência à compressão das argamassas com relação CA/FGD igual a 9,0 (A2, B2, C2 e D2) está relacionada com a menor formação de aluminatos de cálcio hidratados, baixo teor de etringita e, ainda, a presença de gipsita e $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Como visto nos resultados das análises de difratometria de raios-X e análises de calorimetria diferencial exploratória, os picos correspondentes a etringita dos difratogramas e das curvas DSC destas argamassas tem menor intensidade do que os mesmos picos das argamassas produzidas com relação CA/FGD igual a 5,7 e 4,0. Quanto mais próxima a relação CA/FGD da relação CA/FGD teórica (1,86), maior a quantidade de etringita formada e, conseqüentemente, maior a resistência à compressão das argamassas.

Das argamassas produzidas com gesso FGD que apresentaram etringita em sua composição mineralógica, as argamassas produzidas com relação CA/FGD igual a 4 (A4, B4, C4 e D4) apresentaram maior resistência à compressão média, isto é devido a maior quantidade de etringita formada nestas amostras. Estes resultados também foram verificados no estudo de investigação dos compostos hidratados e resistência à compressão das pastas com cimento aluminoso e gesso FGD.

A Figura 134 mostra os resultados da resistência à compressão média aos 28 dias das argamassas A0 a A4, E0 a E4, F0 a F4, G0 a G4 e H0 a H4.

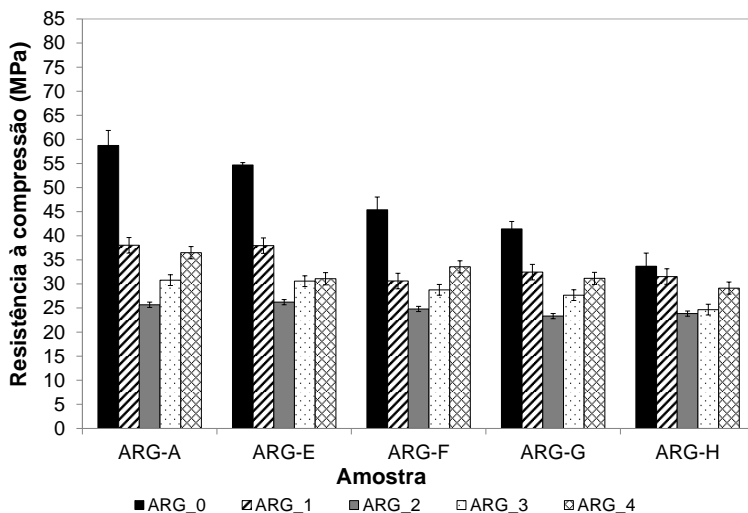


Figura 134- Resistência à compressão média das argamassas A, E, F, G e H aos 28 dias

As argamassas com 100% de cimento aluminoso (A0) apresentaram resistência à compressão maior do que a resistência à compressão das argamassas E0-E4, F0-F4, G0-G4 e H0 a H4. Isto ocorreu devido a menor quantidade de aluminatos de cálcio formados nas argamassas, proveniente da substituição do cimento aluminoso por gesso FGD, cinza pesada e/ou lama vermelha.

As argamassas E1-E4, F1-F4, G1-G4 e H1 a H4, produzidas com cimento aluminoso, gesso FGD, cinza pesada e/ou lama vermelha apresentaram a mesma tendência nos valores de resistência à compressão do que as argamassas A1-A4, mostrando que a resistência à compressão foi alterada significativamente somente quando a relação CA/FGD foi modificada.

As argamassas com relação CA/FGD igual a 9,0 (E2, F2, G2 e H2) apresentaram os menores valores de resistência à compressão e as argamassas com relação CA/FGD igual a 4,0 (E4, F4, G4 e H4) apresentaram os maiores valores de resistência à compressão. Estes resultados confirmam que quanto mais próxima a relação CA/FGD das argamassas produzidas for da relação CA/FGD teórica, maior a quantidade de etringita formada e, consequentemente, maior a resistência à compressão das argamassas.

Além disso, as argamassas A4 (CA e FGD) apresentaram resistência à compressão média aos 28 dias de 35 MPa. Com a substituição de até 20% lama vermelha e cinza pesada na massa total CAFGD (H4), a resistência à compressão média obtida foi de 30MPa.

A Figura 135 mostra os resultados da resistência à tração na flexão média aos 28 dias das argamassas A0-A4, B0-B4, C0-C4 e D0-D4.

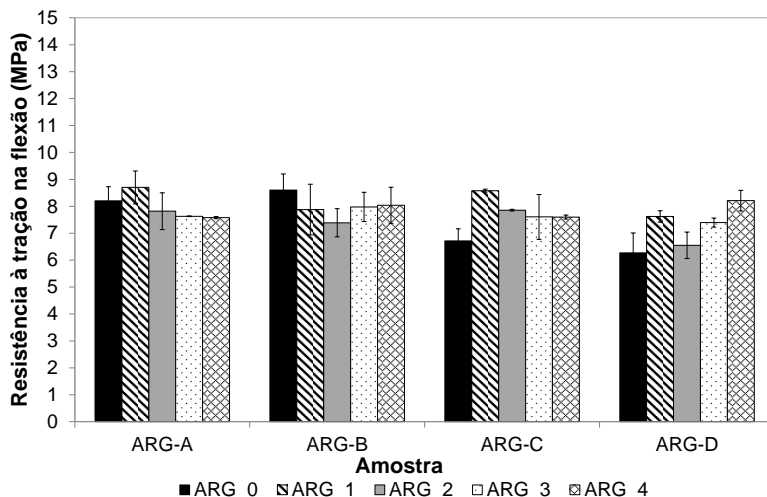


Figura 135- Resistência à tração na flexão das argamassas A, B, C e D aos 28 dias

Nas argamassas B0, C0 e D0, quanto maior o teor de substituição do cimento aluminoso por lama vermelha, menor a resistência à tração na flexão das argamassas. Isto ocorreu devido ao cimento aluminoso ser substituído por lama vermelha, reduzindo a quantidade de aluminatos de cálcio disponíveis para hidratação, formando menor quantidade de aluminatos de cálcio hidratados.

Em geral, as argamassas produzidas com relação CA/FGD igual a 9,0 (A2, B2, C2 e D2) apresentaram os menores valores de resistência à tração na flexão. A menor resistência à tração na flexão destas argamassas está relacionada com o baixo teor de etringita formado, menor formação dos aluminatos de cálcio hidratados e, ainda, a presença da gipsita e $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; conforme apresentado nos resultados das análises de difratometria de raios-X e análises de calorimetria diferencial exploratória realizadas em argamassas.

Das amostras com maiores teores de etringita em suas composições mineralógicas, as argamassas A3-A4, B3-B4, C3-C4, D3-D4 (relação CA/FGD igual a 5,7 e 4,0, respectivamente) apresentaram os maiores valores de resistências à tração na flexão. Além disso, estas argamassas apresentaram valor de resistência à tração na flexão mínimo de 7,4 MPa, a qual está próximo do valor de resistência à tração na flexão da argamassa com 100% de CA (8,2 MPa).

A resistência à tração na flexão média aos 28 dias das argamassas A0-A4, E0-E4, F0-F4, G0-G4 e H0-H-4 são apresentadas na Figura 136.

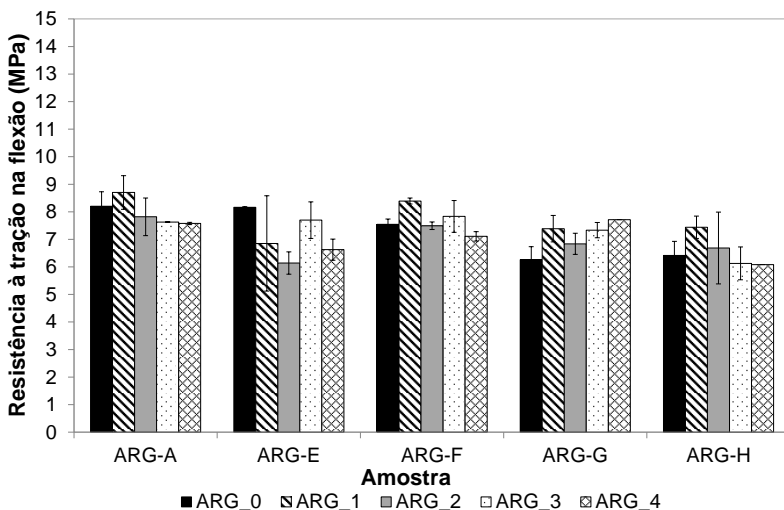


Figura 136 - Resistência à tração na flexão das argamassas A, E, F, G e H aos 28 dias

Nas argamassas produzidas com lama vermelha e cinza pesada em substituição ao cimento aluminoso (E0, F0, G0 e H0), quanto maior o teor de LV e CZP menor a resistência à tração na flexão das argamassas; isto devido a menor quantidade de aluminatos de cálcio disponíveis nas misturas para a hidratação, causada pela substituição do cimento por LV e CZP.

Como observado nos resultados de resistência à tração na flexão das argamassas produzidas com cimento aluminoso, gesso FGD e lama vermelha, as argamassas E2, F2, G2 e H2 confeccionadas com relação CA/FGD igual a 9,0 apresentaram os menores valores de resistência à tração na flexão. A redução na resistência à tração na flexão destas argamassas está relacionada com a menor formação de aluminatos de cálcio e etringita e, ainda, a presença de gipsita e hemidrato.

Das amostras com etringita em sua composição mineralógica, as argamassas E3-E4, F3-F4, G3-G4, H3-H4, produzidas com relação CA/FGD de 5,7 e 4,0 apresentaram os maiores valores de resistência à tração na flexão. Portanto, quanto mais próxima da relação CA/FGD teórica (1,86), maior a formação de etringita e, consequentemente maior a resistência à tração na flexão das argamassas.

A resistência à tração na flexão mínima das argamassas E3-E4, F3-F4, G3-G4, H3-H4 é de aproximadamente 6,1 MPa, ou seja, apenas 2,1 MPa abaixo do valor de resistência à tração na flexão da argamassa A0 (8,2 MPa).

4.7.4 Absorção de água por capilaridade em argamassas

Para avaliação da absorção de água por capilaridade, as argamassas foram produzidas traço 1:3, relação a/agl. igual a 0,5 e 0,4% de aditivo hiperplastificante. As Tabelas 27 e 28 apresentam as dosagens dos materiais utilizados na produção das argamassas para avaliação ambiental e absorção de água por capilaridade.

A Figura 137 apresenta o volume de água absorvido ao longo do tempo das argamassas A0 a A4. O volume de água absorvido nas argamassas A1-A4 (5 a 20% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso) é menor do que o volume de água absorvido pela amostra A0 (100% CA). Apesar da redução da quantidade do cimento aluminoso e consequentemente a redução dos aluminatos de cálcio hidratados, as argamassas com 10 a 20% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso apresentaram etringita na sua composição mineralógica, reduzindo a conectividade dos poros e diminuindo a quantidade de água absorvida.

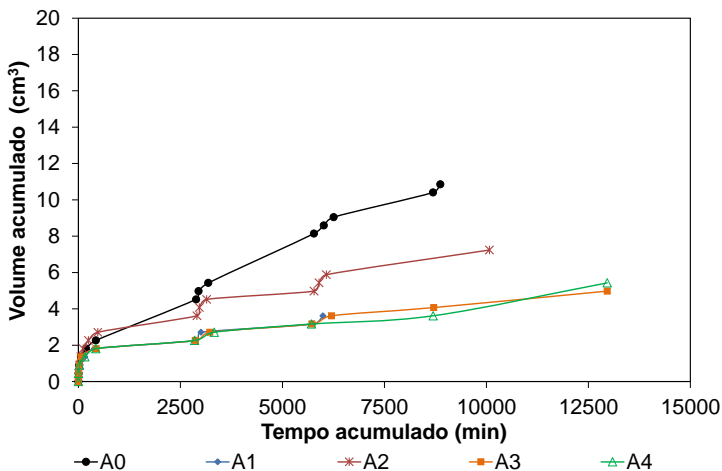


Figura 137- Absorção de água x tempo – Argamassas A0 a A4

As variações das sorptividades das argamassas A0 a A4 são apresentadas na Figura 138 (as retas das quais foram obtidas as sorptividades das argamassas são apresentadas no Apêndice 4). Das argamassas com gesso FGD, as argamassas com relação CA/FGD igual a 9,0 (A2) apresentaram a maior sorptividade devido a menor quantidade de etringita formada, conforme verificado por meio das análises de difratometria de raios-X e calorimetria diferencial exploratória.

As amostras A3 e A4 apresentaram sorptividade menor do que a sorptividade das argamassas A2. Conforme citado anteriormente, a menor sorptividade destas argamassas está relacionada com a maior quantidade de etringita, reduzindo a conectividade dos poros e diminuindo a quantidade de água absorvida.

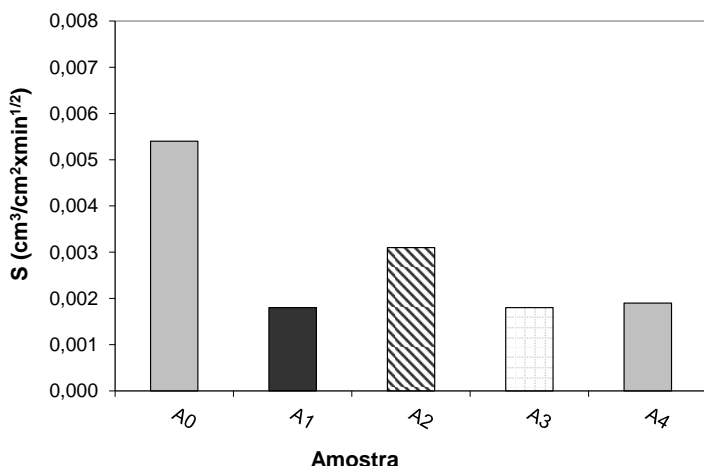


Figura 138- Sorptividade das argamassas A0 a A4

A Figura 139 apresenta o volume de água absorvido ao longo do tempo das argamassas com 5 a 15% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso (B0, C0 e D0) e 100% de CA (A0). As argamassas B0, C0 e D0 apresentaram maior quantidade de água absorvida ao longo do tempo do que a quantidade de água absorvida das amostras A0. Isto ocorreu devido a maior substituição do cimento aluminoso por lama vermelha, reduzindo a formação dos aluminatos de cálcio hidratados, aumentando a conectividade dos poros e, consequentemente a quantidade de água absorvida.

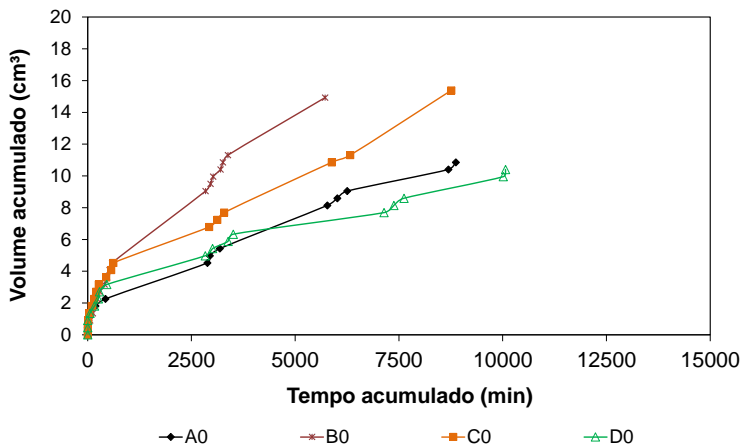


Figura 139- Absorção de água x tempo – Argamassas A0, B0, C0 e D0

As variações da sorptividade das argamassas A0, B0, C0 e D0 são apresentadas na Figura 140 (as retas das quais foram obtidas as sorptividades das argamassas são apresentadas no Apêndice 4). Nas argamassas B0, C0 e D0, quanto maior o teor de LV, menor a sorptividade das amostras. Apesar da maior substituição do cimento aluminoso por lama vermelha proporcionar uma redução na formação dos aluminatos de cálcio hidratados, as partículas da lama vermelha promoveram o preenchimento dos poros das argamassas reduzindo a conectividade entre os mesmos e, consequentemente a sorptividade das amostras.

A redução da sorptividade das argamassas com o aumento do teor de LV comprovaram que a lama vermelha agiu como *filler*.

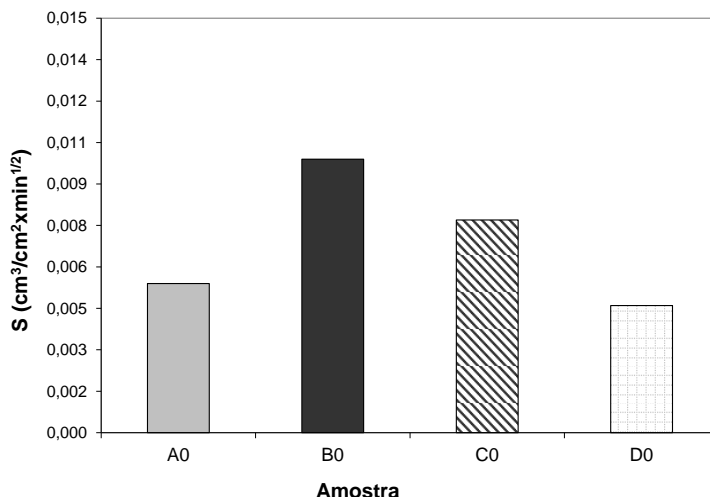


Figura 140- Sorptividade das argamassas A0, B0, C0 e D0

As Figura 141 a 143 apresentam o volume de água absorvido ao longo do tempo das argamassas B1 a B4, C1 a C4 e D1 a D4. Apesar da ausência da etringita na composição mineralógica das argamassas com 5% de gesso FGD (B1, C1 e D1) e, da maior substituição do cimento aluminoso por gesso FGD, reduzindo a quantidade de aluminatos de cálcio hidratados, a gipsita e o sulfato de cálcio hemidrato residual podem ter promovido um preenchimento dos poros, reduzindo a quantidade de água absorvida. Em geral, nas argamassas B2 a B4, C2 a C4 e D2 a D4, quanto maior o teor de gesso FGD, menor a quantidade de água absorvida.

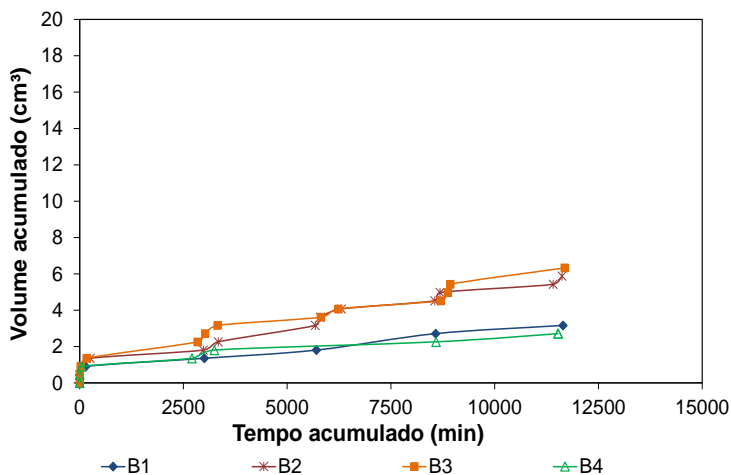


Figura 141- Absorção de água x tempo – Argamassas B1 a B4

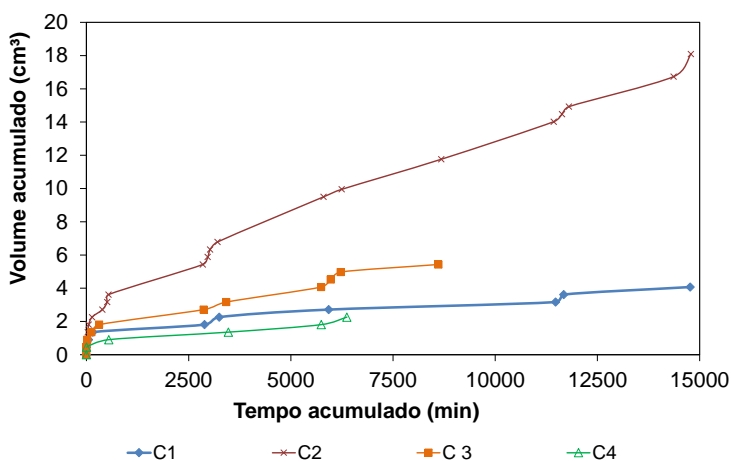


Figura 142- Absorção de água x tempo – Argamassas C1 a C4

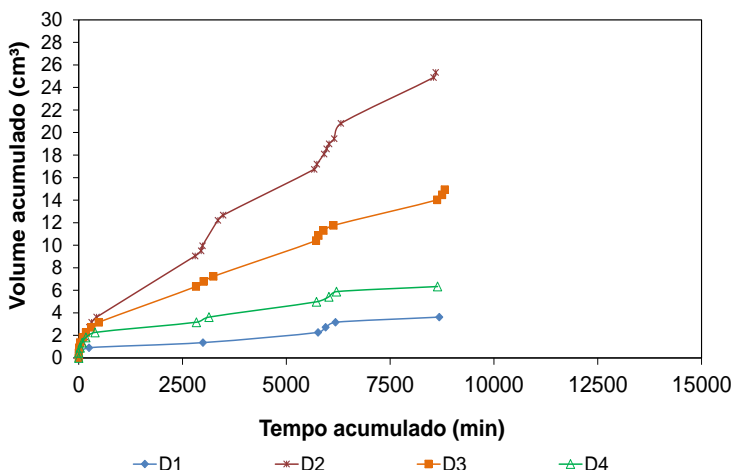


Figura 143- Absorção de água x tempo – Argamassas D1 a D4

As variações das sorptividades das argamassas B1 a B4, C1 a C4 e D1 a D4 são apresentadas na Figura 144. As retas das quais foram obtidas as sorptividades das argamassas são apresentadas no Apêndice 4. Em geral, as argamassas B2, C2 e D2 (relação CA/FGD = 9,0) apresentaram sorptividade maior do que a sorptividade das argamassas B3-B4, C3-C4, D3-D4 (relação CA/FGD 5,7 e 4,0, respectivamente). Isto é devido as amostras com menor relação CA/FGD apresentarem maior quantidade de etringita formada, reduzindo a conectividade dos poros e, conseqüentemente, a sorptividade das argamassas.

Das argamassas que possuem etringita em sua composição mineralógica, as argamassas produzidas com relação CA/FGD igual a 4,0 (B4, C4 e D4) apresentaram a menor sorptividade.

Além disso, quanto maior o teor de substituição do cimento aluminoso e gesso FGD por lama vermelha, maior a sorptividade das argamassas. A maior sorptividade nestas argamassas está relacionada com a maior substituição do cimento e gesso FGD por lama vermelha, formando menor quantidade de aluminatos de cálcio hidratados e etringita, aumentando a conectividade entre os poros.

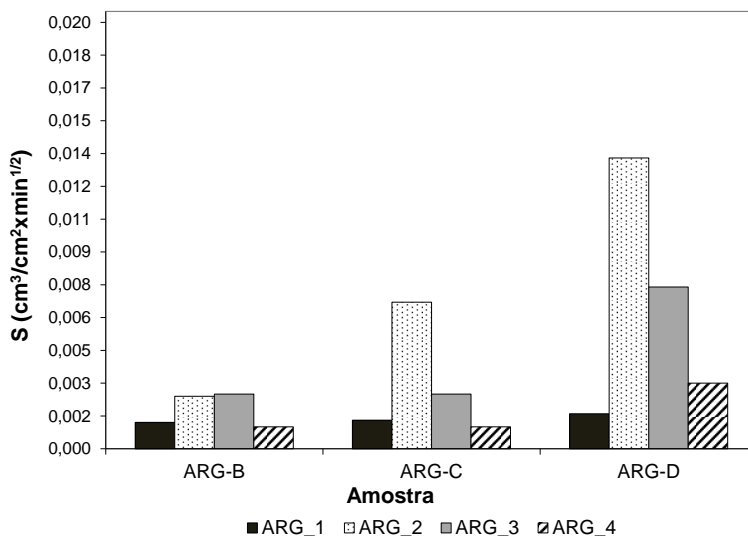


Figura 144- Sorptividade das argamassas B1-B4, C1-C4 e D1-D4

As Figuras 145 e 146 apresentam a absorção de água capilar e a sorptividade das argamassas produzidas com 5% de cinza pesada (E0 a E4), respectivamente. A curva do volume acumulado x tempo acumulado da argamassa E2 é semelhante a curva do volume acumulado x tempo acumulado da amostra E3 (sobreposição). Quanto menor a relação CA/FGD, menor a sorptividade das argamassas. A redução da sorptividade das argamassas com menor relação CA/FGD ocorreu devido a maior quantidade de etringita formada, promovendo menor conectividade entre os poros.

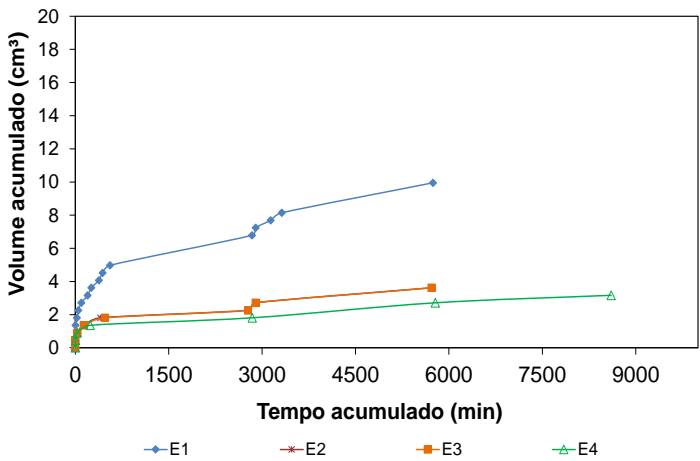


Figura 145- Absorção de água x tempo – Argamassas E1 a E4

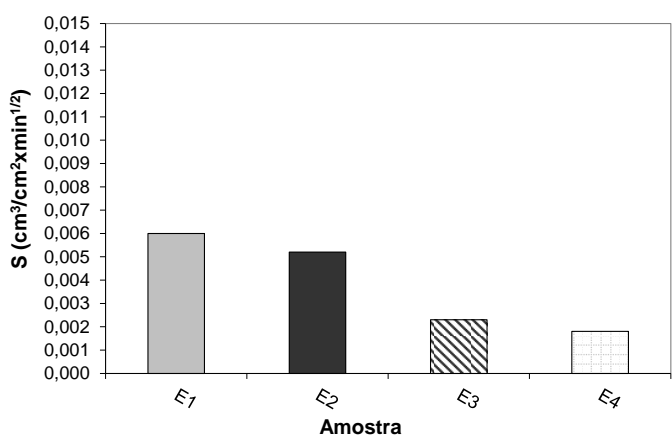


Figura 146- Sorptividade das argamassas E1 a E4

Nas Figuras 147 a 149 é apresentada a quantidade de água absorvida ao longo do tempo das argamassas F1 a F4, G1 a G4, H1 a H4. Em geral, quanto menor a relação CA/FGD, menor a quantidade de água absorvida.

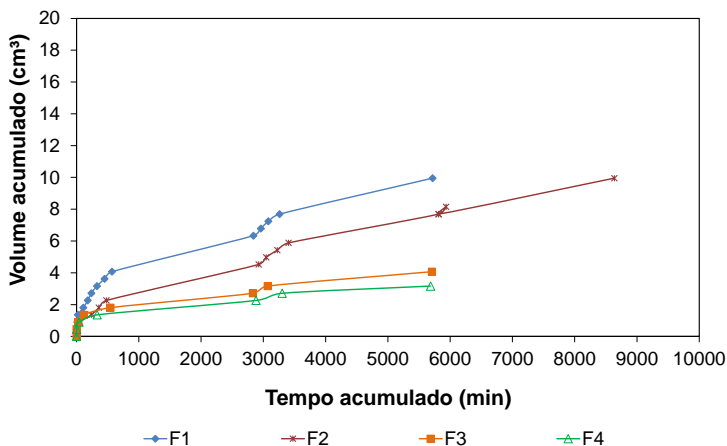


Figura 147- Absorção de água x tempo – Argamassas F1 a F4

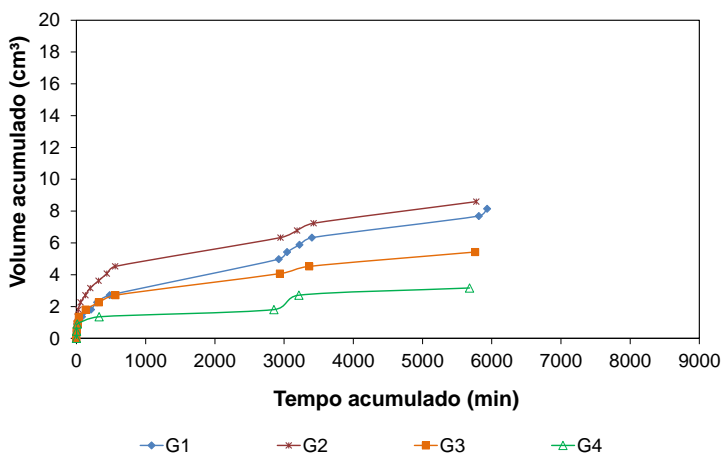


Figura 148- Absorção de água x tempo – Argamassas G1 a G4

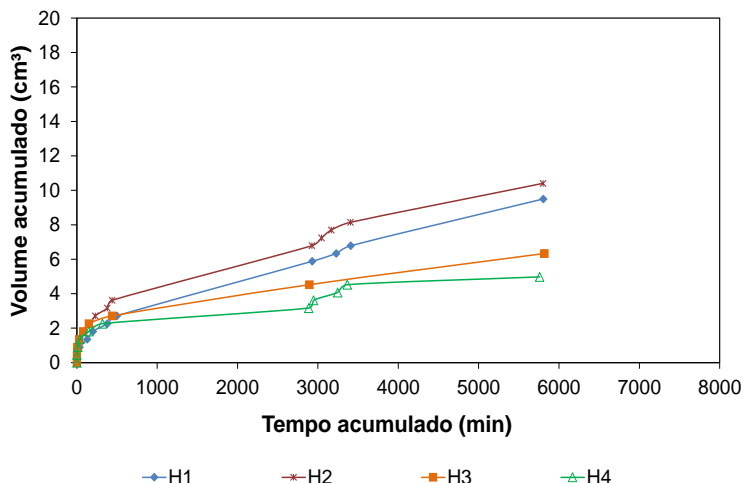


Figura 149- Absorção de água x tempo – Argamassas H1 a H4

As variações das sorptividades das argamassas F1-F4, G1-G4 e H1 a H4 são apresentadas na Figura 150 (as retas das quais foram obtidas as sorptividades das argamassas são apresentadas no Apêndice 4). A menor sorptividade das argamassas com menor relação CA/FGD está relacionada com a redução da conectividade entre os poros devido a maior quantidade de cristais de etringita presentes nas amostras. Além disso, das argamassas que apresentaram etringita em sua composição mineralógica, as argamassas com relação CA/FGD igual a 4,0 (F4, G4 e H4) apresentaram a menor sorptividade.

As argamassas com maior substituição de cimento aluminoso e gesso FGD por lama vermelha e cinza pesada (argamassas H) apresentaram sorptividade maior do que a sorptividade das argamassas F e G produzidas com 5 ou 10% de LV e 5% de CZP. Apesar da lama vermelha e cinza pesada agirem como *filler*, a maior substituição da mistura cimento aluminoso e gesso FGD por LV e cinza pesada, reduziu a quantidade de etringita formada, aumentando a sorptividade das argamassas.

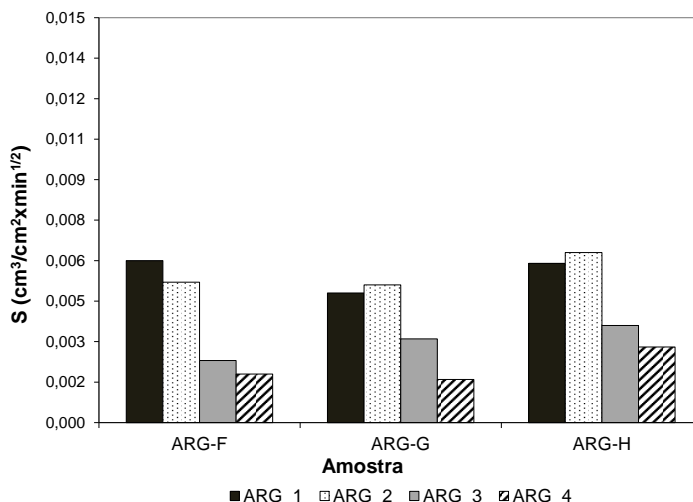


Figura 150- Sorptividade das argamassas F1 a F4, G1-G4 e H1-H4

4.7.5 Avaliação do encapsulamento dos metais pesados - Lixiviação

As argamassas para avaliação ambiental foram produzidas com traço 1:3, relação a/agl de 0,5 e 0,4% de aditivo hiperplastificante, conforme dosagens apresentadas nas Tabelas 27 e 28.

Os elementos lixiviados das argamassas A0 a A4 e as concentrações limites estabelecidas no anexo F da NBR 10004 são apresentados na Figura 151.

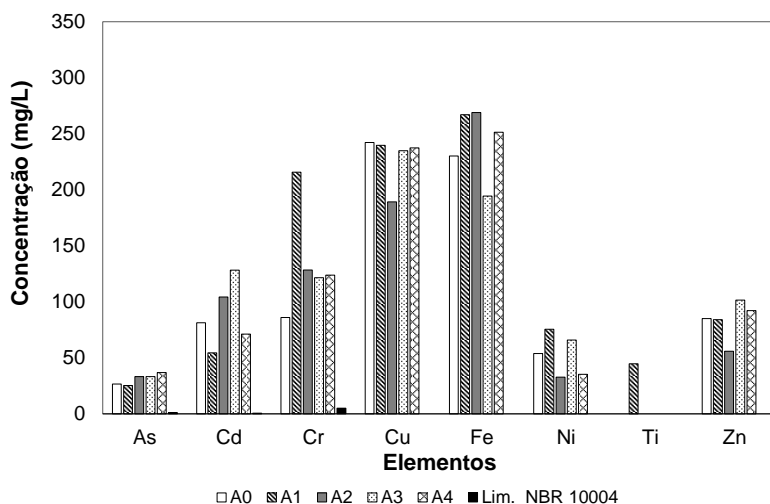


Figura 151- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas A0 a A4 e limites da NBR 10004

Os elementos arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), ferro (Fe), níquel (Ni), titânio (Ti) e zinco (Zn) lixiviados das argamassas são provenientes das matérias-primas utilizadas na produção das mesmas.

As argamassas produzidas com 100% de cimento aluminoso (A0) apresentaram concentrações de arsênio, cádmio e cromo superiores aos valores limites descritos no anexo F da NBR 10004 (ABNT, 2004).

As argamassas A1 a A4 apresentaram concentrações lixiviadas dos elementos **As, Cu, Fe e Zn** semelhantes as concentrações lixiviadas das amostras A0. Porém, as concentrações lixiviadas de cromo das argamassas A1 a A4 são superiores as concentrações lixiviadas de cromo das amostras A0 e dos valores limites descritos no Anexo F da NBR 10004, mostrando que a substituição do cimento aluminoso por gesso FGD aumentou a quantidade de cromo nas argamassas e, consequentemente a sua liberação no extrato lixiviado. Isto é devido ao gesso FGD, como o cimento aluminoso, apresentar cromo na sua composição química.

As argamassas A1 apresentaram concentrações lixiviadas de metais maiores do que as concentrações lixiviadas das amostras A2 a A4. A maior concentração lixiviada dos metais das argamassas A1 ocorreu devido a menor quantidade de aluminatos de cálcio hidratados formados. Além disso, apesar das argamassas A3 e A4 apresentarem concentrações

lixiviadas de cromo semelhantes as concentrações lixiviadas das argamassas A2, as amostras A3 e A4 possuem maior quantidade de cromo devido a maior substituição do cimento aluminoso por gesso FGD. Entretanto, nas argamassas com maior teor de etringita ocorreu menor liberação do cromo.

A Figura 152 apresenta as concentrações lixiviadas acumuladas aos 64 dias dos elementos As, Cd e Cr das argamassas A2 a A4 (10, 15 e 20% de gesso FGD) *versus* teor de gesso FGD. Nas argamassas A2 a A4 as concentrações lixiviadas acumuladas aos 64 dias dos elementos As e Cr foram semelhantes. Além disso, nas argamassas A4 (20% FGD), as concentrações lixiviadas acumuladas aos 64 dias do elemento Cd diminuíram.

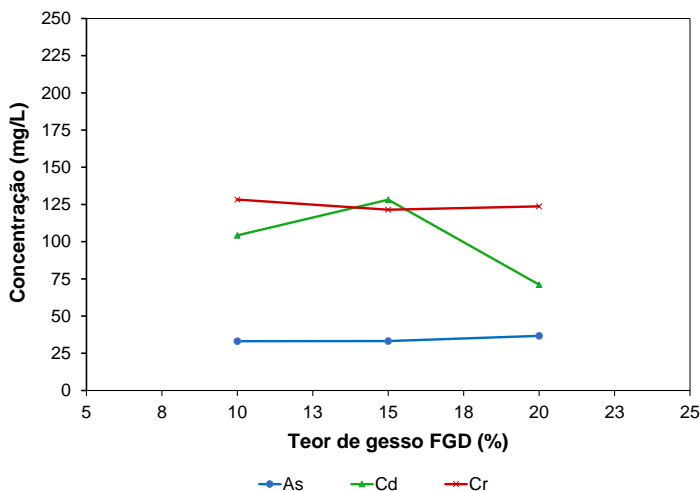


Figura 152- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos As, Cd e Cr das argamassas A2 a A4 *versus* teor de gesso FGD

A Figura 153 apresenta as concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas com 5 a 15% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso (B0, C0 e D0), 100% CA (A0) e as concentrações limites estabelecidas no anexo F da NBR 10004.

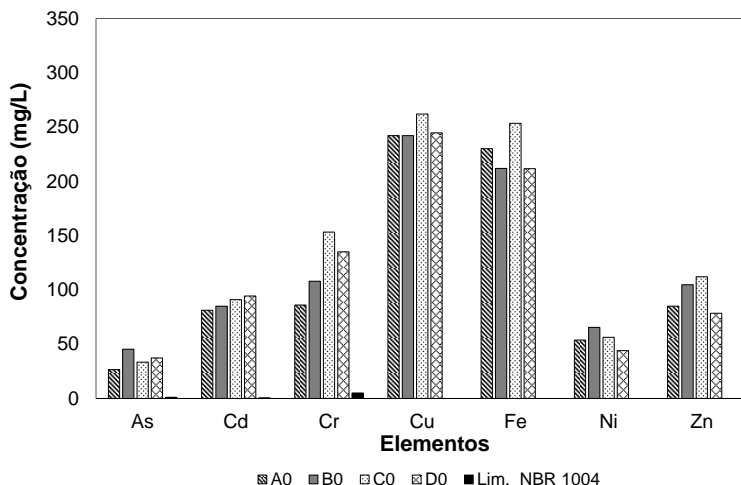


Figura 153- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas A0, B0, C0 e D0 e limites da NBR 10004

As concentrações lixiviadas dos elementos **As, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn** das amostras A0 apresentaram a mesma grandeza do que as concentrações lixiviadas destes elementos nas argamassas B0, C0 e D0. Apesar da menor formação de aluminatos de cálcio e do aumento da quantidade de metais provenientes da lama vermelha, esta semelhança nas concentrações lixiviadas das argamassas com LV e 100% CA está relacionada com o efeito filler da LV. Entretanto, quanto maior o teor de LV, maiores as concentrações lixiviadas do metal pesado cromo. A maior liberação do cromo com o acréscimo de LV está relacionada com a maior quantidade deste metal proveniente da LV adicionada nas argamassas.

Além disso, as argamassas A0, B0, C0 e D0 apresentaram concentrações de arsênio, cádmio e cromo superiores aos valores limites descritos no anexo F da NBR 10004 (ABNT, 2004).

As concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas B1 a B4, C1 a C4, D1 a D4 e as concentrações limites estabelecidas no anexo F da NBR 10004 são apresentadas nas Figuras 154 a 156.

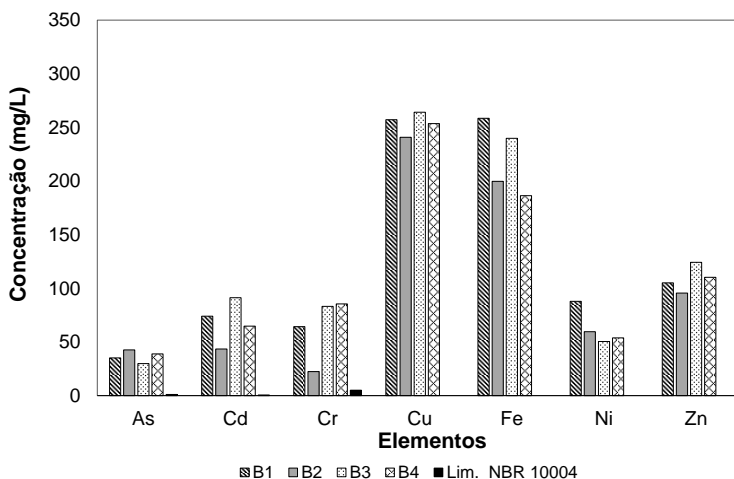


Figura 154- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas B1 a B4 e limites da NBR 10004

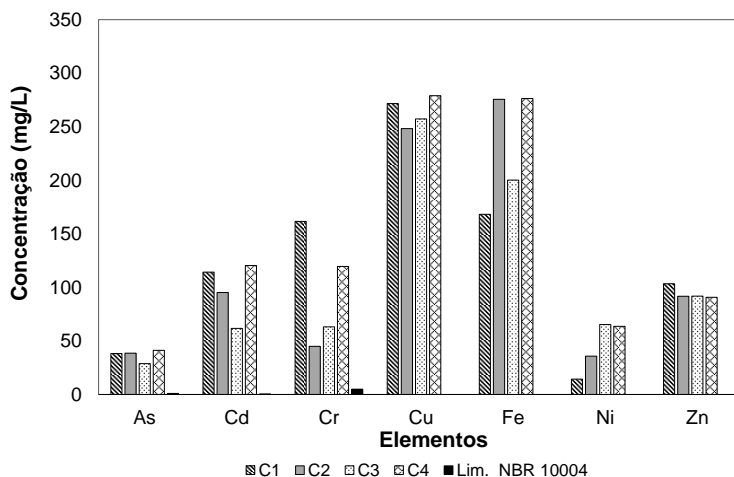


Figura 155- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas C1 a C4 e limites da NBR 10004

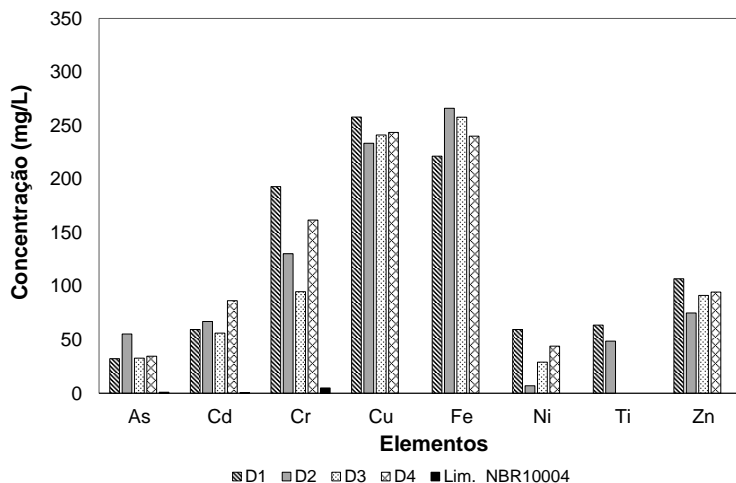


Figura 156- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas D1 a D4 e limites da NBR 10004

As argamassas C1 a C4, B1 a B4 e D1 a D4, produzidas com cimento aluminoso, gesso FGD e LV apresentaram concentrações de cádmio, arsênio e cromo superiores aos valores limites descritos no anexo F da NBR 10004 (ABNT, 2004).

As argamassas com relação CA/FGD igual a 19,0 e 5 a 15% de lama vermelha em substituição ao cimento aluminoso e gesso FGD (B1, C1 e D1) apresentaram concentrações de metais lixiviados superiores as concentrações dos metais lixiviados das amostras B2-B4, C2-C4, D2 a D4, as quais foram produzidas com relação CA/FGD igual a 9,0; 5,7 e 4,0 e 5 a 15% de LV. A maior concentração dos metais lixiviados das argamassas B1, C1 e D1 está relacionada com a ausência de etringita nestas amostras e a menor quantidade de aluminatos de cálcio hidratados formados.

As Figuras 157 a 160 apresentam as concentrações de arsênio, cádmio e cromo lixiviados das argamassas B, C e D em função da relação CA/FGD.

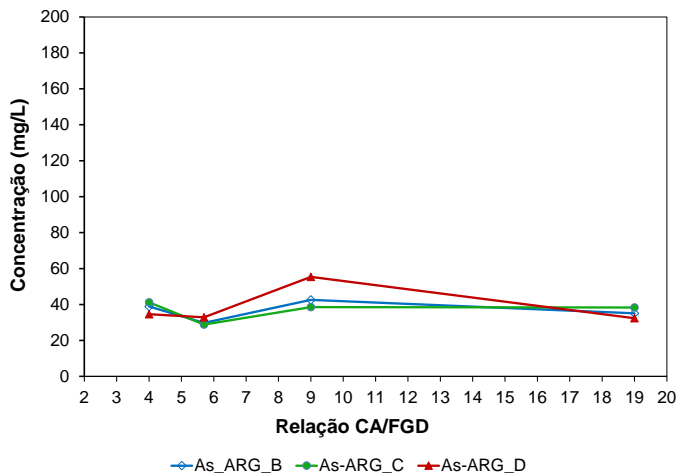


Figura 157- Concentrações acumuladas aos 64 dias do arsênio lixiviado das argamassas B, C e D em função da relação CA/FGD

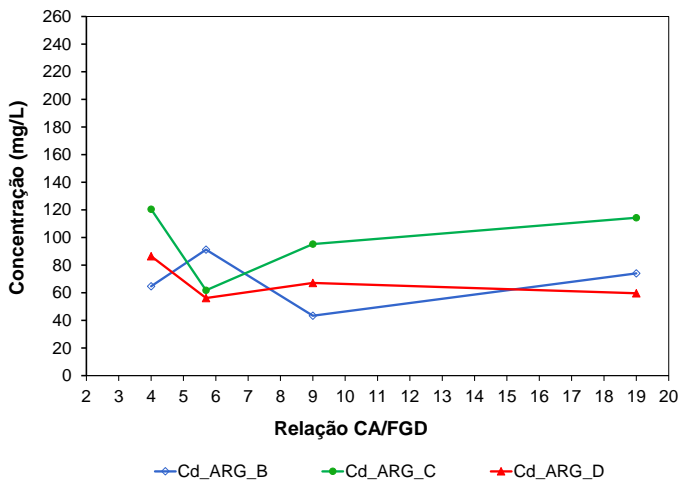


Figura 158- Concentrações acumuladas aos 64 dias do cádmio lixiviado das argamassas B, C e D em função da relação CA/FGD

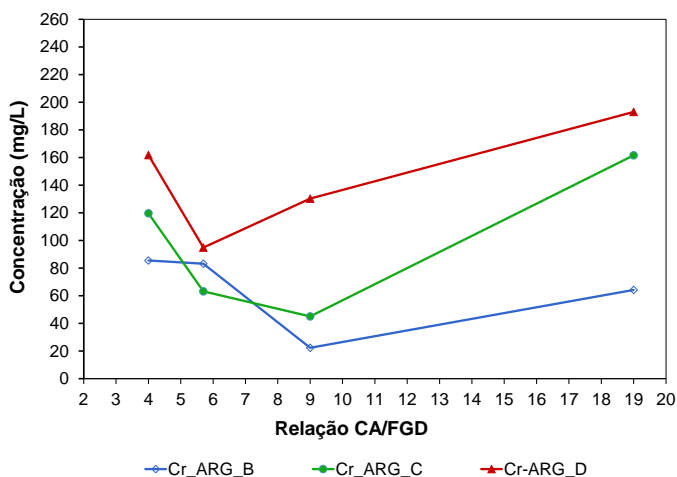


Figura 159- Concentrações acumuladas aos 64 dias do cádmio lixiviado das argamassas B, C e D em função da relação CA/FGD

Quanto maior o teor de gesso FGD e cimento aluminoso substituído por lama vermelha, maiores as concentrações de metais lixiviados, principalmente do metal pesado cromo (Figura 160). A maior concentração dos metais lixiviados com o aumento do teor de LV está relacionada com a maior quantidade de metais na mistura, os quais são provenientes da lama vermelha.

Em geral, as argamassas com relação CA/FGD igual a 5,7 apresentaram concentrações de arsênio, cádmio e cromo lixiviados menores do que as concentrações destes metais lixiviados das amostras com relação CA/FGD igual a 4,0. Isto é devido as argamassas com relação CA/FGD igual a 5,7 apresentarem menor quantidade de gesso FGD na mistura.

Os elementos lixiviados das argamassas A0, E0 a E4 e as concentrações limites estabelecidas no anexo F da NBR 10004 são apresentados na Figura 160.

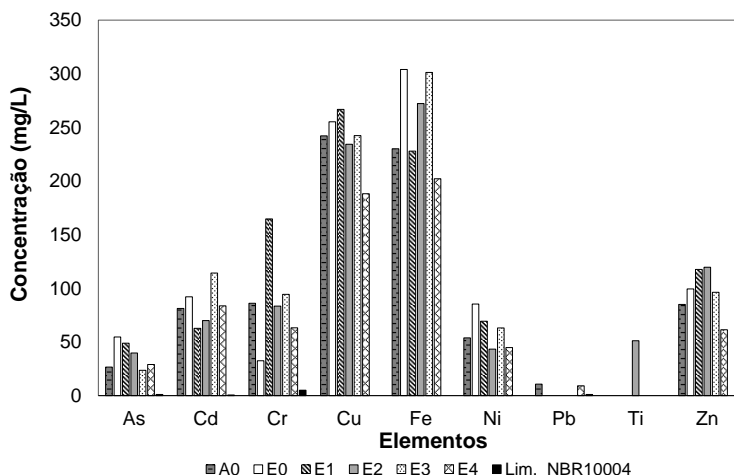


Figura 160- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas A0, E0 a E4 e limites da NBR 10004

Todas as argamassas do grupo E apresentaram concentrações de cádmio, arsênio e cromo superiores aos valores limites descritos no anexo F da NBR 10004 (ABNT, 2004).

As argamassas E0 apresentaram maiores concentrações lixiviadas dos metais **As**, **Cd**, **Cu**, **Fe**, **Ni** e **Zn** do que as concentrações lixiviadas destes metais das amostras A0 (100% de CA), metais provenientes da cinza pesada e cimento aluminoso. Porém, as argamassas E0 apresentaram concentração lixiviada de cromo menor do que a concentração lixiviada de cromo das amostras A0, indicando que a cinza pesada contribuiu na retenção do metal pesado cromo.

As concentrações acumuladas dos elementos lixiviados aos 64 dias das argamassas F, G e H são apresentadas nas Figuras 161 a 163. Estas argamassas também apresentaram concentrações de cádmio, arsênio e cromo superiores aos valores limites descritos no anexo F da NBR 10004 (ABNT, 2004).

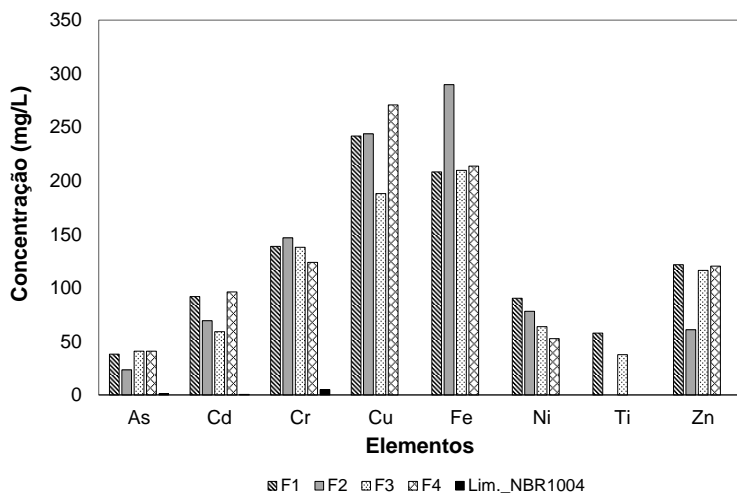


Figura 161- Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas F1 a F4 e limites da NBR 10004

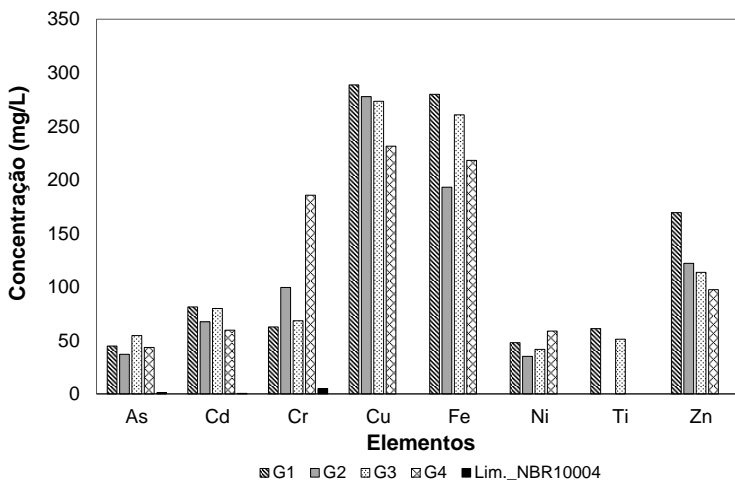


Figura 162 - Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas G1 a G4 e limites da NBR 10004

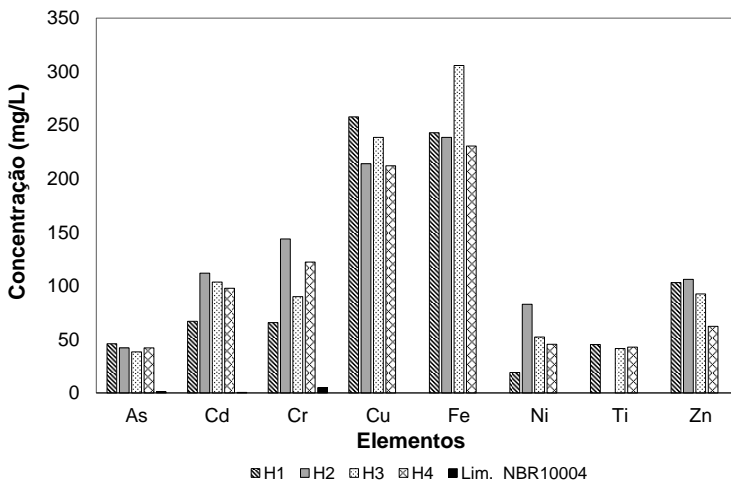


Figura 163 - Concentrações acumuladas aos 64 dias dos elementos lixiviados das argamassas H1 a H4 e limites da NBR 10004

As argamassas F1, G1 e H1, produzidas com relação CA/FGD igual a 19,0, 5 a 15% de LV e 5% CZP também apresentaram concentrações lixiviadas de metais superiores as concentrações lixiviadas de metais das argamassas com mesmo teor de LV e CZP, mas com relação CA/FGD de 4,0 a 9,0. Isto está relacionado com a menor quantidade de aluminatos hidratados formados e ausência de etringita nas argamassas F1, G1 e H1, aumentando a liberação dos metais.

Das argamassas com lama vermelha, cinza pesada e relação CA/FGD variando de 4,0 a 9,0 (F2-F4, G2-G4, H2-H4), as argamassas com relação CA/FGD igual a 5,7 (F3, G3 e H3) apresentaram as menores concentrações de metais lixiviados, principalmente do metal pesado cromo, isto devido a presença da etringita nestas argamassas.

Além disso, as argamassas com substituição do cimento aluminoso e gesso FGD por 5% CZP e 5% LV (ARG-F) apresentaram concentrações lixiviadas de cromo superiores as concentrações lixiviadas de cromo das argamassas com cimento aluminoso, gesso FGD, 10% de LV e 5% de CZP (ARG-G), conforme apresentado na Figura 164. Esta redução na concentração lixiviada de cromo está relacionada o efeito *filler* da lama vermelha e cinza pesada. Entretanto, as concentrações lixiviadas de cromo aumentaram nas argamassas com 15% de LV, devido a maior quantidade de cromo presentes nas amostras.

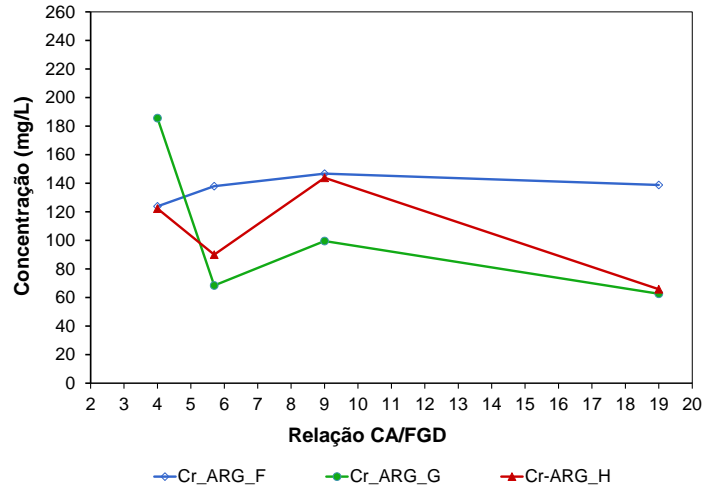


Figura 164- Concentrações acumuladas aos 64 dias do cromo lixiviado das argamassas F, G e H em função da relação CA/FGD

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As caracterizações químicas do gesso FGD mostraram que o mesmo apresenta composição química semelhante ao gesso natural. Já, as caracterizações químicas da lama vermelha e cinza pesada mostraram que a LV e a CZP apresentam em sua composição química Al_2O_3 e SiO_2 . Entretanto, os estudos de dosagens dos aglomerantes em pastas produzidas com cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha e/ou cinza pesada mostraram que a sílica e alumina presentes na LV e CZP não são reativas.

Os estudos de dosagens dos aglomerantes em pastas produzidas com cimento aluminoso e gesso FGD mostraram que apesar da relação CA/FGD teórica para produção de maior quantidade de etringita ser igual 1,86, a moldagem destas pastas com relação a/agl. igual a 0,4 só foi possível com o uso de aditivo retardador e aditivo plastificante. Dos aditivos plastificantes e retardadores avaliados, o aditivo TEC FLOW 8000 e o ácido cítrico, respectivamente, apresentaram compatibilidade com os aglomerantes produzidos nesta pesquisa.

As análises mineralógicas realizadas em pastas e argamassas produzidas com gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso mostraram que o sulfato de cálcio do gesso FGD reagiu com os aluminatos de cálcio do cimento aluminoso e água para formar etringita. Quanto mais próxima a relação CA/FGD da relação CA/FGD teórica, maior a quantidade de etringita formada e menor a quantidade de aluminatos de cálcio hidratados.

Apesar da formação da etringita, as pastas e argamassas com substituição do cimento aluminoso por gesso FGD apresentaram uma redução na resistência à compressão devido a menor quantidade de aluminatos de cálcio hidratados formados, consequência da substituição do cimento aluminoso por gesso FGD. Porém, das argamassas com cimento aluminoso e gesso FGD, as amostras com relação CA/FGD igual a 4,0 e 5,7 apresentaram a maior resistência à compressão, respectivamente. Isto está relacionado a uma maior quantidade de etringita formada nestas misturas, conforme confirmado por meio das análises de difratometria de raios-X, calorimetria diferencial exploratória, termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e estudo das proporções mineralógicas por meio da metodologia de intensidade integrada.

Os resultados da investigação dos compostos hidratados em pastas produzidas com lama vermelha mostraram que a substituição parcial do cimento aluminoso por LV não alterou a estrutura mineralógica das

amostras, ou seja, as pastas com cimento aluminoso e LV apresentaram os mesmos compostos hidratados do que as pastas com 100% de cimento aluminoso. Além disso, os resultados de resistência à compressão e absorção de água por capilaridade mostraram que a lama vermelha agiu como *filler*.

Os estudos para determinação da quantidade de água e aditivo nas argamassas com cimento aluminoso, gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada mostraram que a utilização da relação a/agl. de 0,5, superior a relação a/agl. recomendada para produção de compósitos cimentícios à base de cimento aluminoso (relação a/agl. de 0,4) e, a adição de até 0,4% de aditivo hiperplastificante não diminuíram a resistência das argamassas. Entretanto, para manter a relação a/agl. de 0,5 e aumentar o diâmetro de espalhamento (ter uma boa trabalhabilidade), as argamassas foram produzidas com até 20% de gesso FGD, apesar do maior teor de etringita ser formado nas amostras com 35% de gesso FGD (relação CA/FGD igual a 1,86).

Nas argamassas produzidas com lama vermelha e/ou cinza pesada em substituição parcial ao cimento aluminoso e gesso FGD, as amostras com relação CA/FGD igual a 4,0 e 5,7 apresentaram os maiores valores de resistência à compressão, tração na flexão e as menores sorptividades. A maior resistência e a menor sorptividade destas argamassas está relacionada com a maior quantidade de etringita formada.

Nas argamassas produzidas com cimento aluminoso, gesso FGD e lama vermelha, quanto mais próxima a relação CA/FGD for da relação CA/FGD teórica (1,86), menor a liberação dos metais, principalmente o cromo. Entretanto, as argamassas com cimento aluminoso e cinza pesada apresentaram as menores concentrações lixiviadas de cromo, mostrando que a cinza pesada encapsulou parcialmente o cromo.

A relação CA/FGD indicada para obter maior quantidade de etringita, maiores valores de resistência à compressão e tração na flexão e menor sorptividade das argamassas seria igual a 4,0, ou seja, a relação CA/FGD mais próxima da relação CA/FGD teórica (1,86) avaliada nesta pesquisa. Entretanto, em função do gesso FGD apresentar concentrações lixiviadas elevadas de cromo, a relação CA/FGD indicada é de 5,7.

A utilização da relação CA/FGD igual a 5,7 também mostrou-se eficiente para o encapsulamento dos metais, pois apesar da maior quantidade de gesso FGD (maiores teores de metais), a quantidade de etringita formada nestas pastas resultou no encapsulamento parcial dos metais, principalmente do cromo.

Os resultados da liberação de metais pesados das argamassas produzidas com lama vermelha mostraram que o teor de substituição de

cimento aluminoso e gesso FGD por LV mais indicado é de 5%. Além disso, o teor de 5% de cinza pesada em substituição ao cimento aluminoso e gesso FGD não alterou a estrutura mineralógica das argamassas e contribuiu no encapsulamento dos metais pesados.

Apesar da etringita e a cinza pesada não encapsularem totalmente os metais pesados da lama vermelha e do gesso FGD, os resultados mostraram que a etringita formada e a cinza pesada encapsularam parcialmente os metais pesados destes resíduos, principalmente o cromo.

Por fim, os resultados desta pesquisa mostraram que é possível utilizar os resíduos gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada e o cimento aluminoso para produção de argamassas com encapsulamento parcial de metais pesados na estrutura da etringita e cinza pesada.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, as seguintes sugestões são propostas para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Estudo de dosagem de argamassas com teores de cinza pesada acima de 5%.
- Avaliação do encapsulamento de metais pesados em argamassas produzidas com teores superiores a 5% de CZP.
- Estudo de dosagem e avaliação do encapsulamento dos metais pesados em argamassas produzidas com gesso comercial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL, Associação Brasileira do Alumínio. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/>>. Acesso: jun. 2014.

ALBINO, V.; CIOFFI, R.; MARROCCOLI, M.; SANTORO, L. Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, v.51, pp. 241-252, 1996.

AMBROISE, J.; PERA, J. Red mud, an interesting secondary raw material. In: CIB Symposium on Construction and Environment: theory into practice, 2000, São Paulo.

AQUINO, Thiago Fernandes de. **Beneficiamento químico da bauxita de Santa Catarina.** Dissertação de Mestrado (Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, SC. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 9779 - **Argamassa e concreto endurecido** - Determinação da absorção da água por capilaridade - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1995.

_____. NBR NM 23 - **Cimento Portland e outros materiais em pó** - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.

_____. NBR 10004 – **Resíduos Sólidos** – Classificação, Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 10005 – **Lixiviação de resíduos** – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 10006 – **Solubilização de resíduos** – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 13279 – **Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos** – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

AYUSO, E. A.; QUEROL, X.; TOMÁS, A. Implications of moisture content determination in the environmental characterisation of FGD gypsum for its disposal in landfills. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, pp. 544–550, 2008.

BERARDI, R.; CIOFFI, R.; SANTORO, L. Matrix stability and leaching behaviour in ettringite-based stabilization systems doped with heavy metals. **Waste Management**, v. 17, pp. 535-540, 1997.

BERTOCHI, A. F.; GHIANI, M.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, pp. 112–119, 2006.

BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P., PINTO, V., TORRICELLI, L. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, pp. 55-63, 2005.

CANUT, M. M. C. **Estudo da viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Civil). Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, MG. 2006.

CARDOSO, F.A.; INNOCENTINI, M.D.M.; AKIYOSHI, M.M.; PANDOLFELLI, V.C. Effect of curing conditions on the properties of ultra-low cement refractory castables. **Refractories Applications and News**, v. 9, pp. 12-16, 2004.

CASTRO, A. L. **Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho**. Tese de Doutorado (Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade de São Paulo. São Carlos, SP. 2007.

CBA, Companhia Brasileira do Alumínio. Disponível em: <<http://www.cia-brasileira-aluminio.com.br/pt/default.php?acao=nao>>. Acesso em: fev. 2010.

CHANDRA, S. **Waste materials used in concrete manufacturing**. United States of America: Noyes Publications, 1997.

CHEN, Q.Y.; TYRER, M.; HILLS, C.D.; YANG, X.M.; CAREY, P. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. **Waste Management**, v. 29, pp. 390-403, 2009.

CHERIAF, M.; ROCHA, J. C.; PÉRA, J. Solidification/stabilization of textile sludge with Portland cement and bottom ash. In: DHIR, R.K.; DYER, T.D.; PAINE, K. A. (Ed.). Use of incinerator ash. London: Thomas Telford, 2000.

CHOTARD, T.J.; MARTEL, M.P.B.; SMITH, A.; DUPUY, J.P.; GAULT, C. Application of X-ray computed tomography to characterise the early hydration of calcium aluminate cement. *Cement & Concrete Composites*, v. 25, pp. 145-152, 2003.

CHRYSOCHOU, M.; DERMATAS, D. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, pp. 20-33, 2006.

CONNER, J. R. Recent findings on immobilization of organics as measured by total constituent analysis. **Waste Management**, v. 15, pp. 359-369, 1995.

CONNOLLY, J.R. Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods. **Introduction to X-Ray Powder Diffraction**, Spring 2010.

COPOLLA, L.; BELZ, G.; DINELLI, G.; COLLEPARDI, M. Prefabricated building elements based on FGD gypsum and ashes from coal-fired electric generating plants. **Materials and Structures**, v. 29, pp. 305-311, 1996.

DUVALLET, T.; RATHBONE, R.; HENKE, K.R.; JEWELL, R.B. Low-energy, low CO₂-emitting cements produced from coal combustion by-products and red mud. In: World of Coal Ash Conference, 3, 2009, United States of America.

EEA, European Aluminium Association. Disponível em: <<http://www.eaa.net/>>. Acesso em: dez. 2009.

EPA, United States Environmental Protection Agency. Solidification/Stabilization: Resource Guide. Disponível em: <<http://www.epa.gov/tio/download/remed/solidstab.pdf>>. Acesso: abr. 2011.

EWAI, E.M.M.; KHALIL, N.M.; AMIN, M.S.; AHMED, Y.M.Z.; BARAKAT, M.A. Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement. **Ceramics International**, v. 35, pp. 3381-3388, 2009.

GADALLA, A. M.; GUPTAT, A. Characterization of the product of the thiosulfate process for desulfurization of flue gases. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 33, pp. 1145-1149, 1994.

GARCIA, J.R.; OLIVEIRA, I.R.; PANDOLFELLI, V.C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v.53, pp. 42-56, 2007.

GAWLICKI, M.; WIESLAWA, N.W.; LUKASZ, B. Calorimetry in the studies of cement hydration: setting and hardening of Portland cement–calcium aluminate cement mixtures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 100, pp. 571–576, 2010.

GOSSELIN, C.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Influence of self heating and Li_2SO_4 addition on the microstructural development of calcium aluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 40, pp. 1555–1570, 2010.

GOUGAR, M. L. D.; SCHEETZ, B.E.; ROY, D. M. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review. **Waste Management**, v. 16, pp. 295-303, 1996.

GUAN, B.; LOU, W.; YE, Q.; FU, H.; WU, Z. Calorimetric study of calcium aluminate cement blended with flue gas desulfurization gypsum. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 98, pp. 737-742, 2009.

GUO, X.; SHI, H. Thermal treatment and utilization of flue gas desulphurization gypsum as an admixture in cement and concrete. **Construction and Building Materials**, v. 22, pp. 1471–1476, 2008.

GUO, X.; SHI, H.; LIU, H. Effects of a combined admixture of slag powder and thermally treated flue gas desulphurization (FGD) gypsum on the compressive strength and durability of concrete. **Materials and Structures**, v.4, pp. 263–270, 2009.

HALIM, C. E.; AMAL, R.; BEYDOUN, D.; SCOTT, J. A.; LOW, G. Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals. **Cement and Concrete Research**, v. 34, pp. 1093–1102, 2004.

HAN, S. W.; KIM, D. K.; HWANG, G. ; BAE, J. H. Development of pellet-type adsorbents for removal of heavy metal ions from aqueous solutions using red mud. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 8, pp. 120-125, 2002.

HEIKAL, M.; MORSY, M.S.; RADWAN, M.M. Electrical conductivity and phase composition of calcium aluminate cement containing air-cooled and water-cooled slag at 20, 40 and 60°C. **Cement and Concrete Research**, v. 35, pp. 1438– 1446, 2005.

HENKELS, P.J.; GAYNOR, J.C. Characterizing synthetic gypsum for wallboard manufacture. Disponível em: <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/41_2_NEW%20ORLEANS_03-96_0568.pdf>. Acesso em: set. 2010.

HILDEBRANDO, E.A; SOUZA, J.A.S; NEVES, R.F. Influência do tipo de argila nas propriedades físico-mecânicas de corpos cerâmicos obtidos com lama vermelha do processo Bayer. In: CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu.

HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; CROCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces**, v. 146, pp. 359-374, 1999.

HUANG, W.; WANG, S.; ZHU, Z.; LI, L.; YAO, X.; RUDOLPH, V.; HAGHSERESHT, F. Phosphate removal from wastewater using red mud. **Journal of Hazardous Materials**, v.158, pp.35-42, 2008.

IAI, **International Aluminium Institute**. Disponível em: <<http://www.world-aluminium.org/>> . Acesso em: dez. 2009.

KHATIB, J.M.; MANGAT, P.S.; WRIGHT, L. Sulfate resistance of mortar containing simulated FGD waste. **Construction Materials**, v. 161, pp. 119-128, 2008.

KHOKHAR, F.S. **Quantitative analysis of multi-phase systems - steels with mixture of ferrite and austenite**. Tese de Doutorado (Física). Linköping University, Linköping, Suécia, 2005.

KIKKAWA, H.; NAKAMOTO, T.; MORISHITA, M.; YAMADA, K. New wet FGD process using granular limestone. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 41, pp. 3028-3036, 2002.

KLEMM, W.A. Ettringite and oxyanion – Substituted Ettringites – Their characterization and applications in the fixation of heavy metals: a synthesis of the literature. Research and development Bulletin RD116W, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 1998.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous material, ed 2, 1954.

KNIESS, C.T. **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral**. Tese de Doutorado (Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

KNIESS, C.T.; LIMA, J.C. de; PRATES, P.B. The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method. **Sintering - Methods and Products**, 2012.

KOST, D. A.; BIGHAM, J. M.; STEHOUWER, R.C.; BEEGHLY, J.H.; FOWLER, R.; TRAINA, S.J.; WOLFE, W.E.; DICK, W.A. Chemical and physical properties of dry flue gas desulfurization products. **Journal of Environmental Quality**, v.34, pp. 676-686, 2005.

KOVACS, F.; MOLNAR, J. Basic properties of flue-gas desulfurization gypsum. **Acta Montanistica Slovaca**, v. 8, pp. 16-19, 2003.

KOUKOUZAS, N.; VASILATOS, C. Mineralogical and chemical properties of FGD gypsum from Florina, Greece. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, pp. 20-26, 2008.

KUMAR, S., KUMAR, R., BANDOPADHYAY, A. T.. Innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and allied industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v.48, pp. 301-314, 2006.

KUMARATHASAN, P.; MCCARTHY, G. J.; HASSET, D. J.; PFLUGHOEFT-HASSET, D. F. Oxyanion substituted ettringites: synthesis and characterization and their potential role in immobilization of As, B, Cr, Se and V, Fly ash and coal conversion by-products: Characterization, utilization and disposal. **Materials Research Society**, v. 178, pp. 83-104, 1990.

KURYATNYK, T. **Insensibilisation à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium par ajout de clinker sulfo-alumineux**. Tese de Doutorado (Engenharia Civil). L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon-França. 2007.

LAMBERET, S. **Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate**. Tese de Doutorado (Materiais Polímeros e Compósitos). Universidade de Lyon, França, 2005.

LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete**. 3rd edition. London: Edward Arhold, 1970.

LEANDRO, R.P. **Estudo laboratorial acerca da possibilidade de aproveitamento da cinza pesada de termelétrica em bases e sub-bases de pavimentos flexíveis**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Civil). Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, SP. 2005.

LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K.G.; SARPOOLAKY, H.; PARR, C. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, pp. 145-167, 2001.

LEIVA, C.; ARENAS, C. G.; VILCHES, L. F.; VALE, J.; GIMENEZ, A.; BALLESTEROS, J.C; PEREIRA, C. F. Use of FGD gypsum in fire resistant panels . **Waste Management**, v. 30, pp. 1123-1129, 2010.

LEONARDOU, S. A.; OUSTADAKIS, P.; TSAKIRIDIS, P. E.; MARKOPOULOS, C. Titanium leaching from red mud by diluted

sulfuric acid at atmospheric pressure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, pp. 579-586, 2008.

LEVANDOWSKI, J.; KALKREUTH, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira power plant, Paraná, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 77, pp. 269–281, 2009.

LI, L.Y. A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings. **Waste Management**, v. 21, pp. 525-534, 2001.

LIU, Y.; LIN, C.; WU, Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer process and bauxite calcination method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, pp. 255-261, 2007.

LIU, G.; ZHOU, J.; WANG, J.; VAN NES, L. **High quality sintered calcium aluminate cement produced in a rotary kiln**. Calcium Aluminate Cements: Proceedings of the Centenary Conference, Avignon, 2008.

LOU, W.; GUAN, B.; WU, Z. Calorimetric study of ternary binder of calcium aluminate cement, Portland-limestone cement and FGD gypsum. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.101, pp.119-127, 2010.

LUZ, C.A.; ROCHA, J.C.; CHERIAF, M.; PERA, J. Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, pp. 837-845, 2006.

MALVIYA, R.; CHAUDHARY, R. Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, pp. 207-217, 2006.

MANFROI, E.P.; CHERIAF, M.; ROCHA, J.C. Avaliação da lama vermelha da indústria de fabricação de alumínio como material pozolânico para produção de argamassas de baixo impacto ambiental. In: Encontro Nacional de Tecnologia no Ambiente Construído, 13, 2010, Canela-RS.

MARINKOVIC, S.; PULEK, A.K. Examination of the system fly ash–lime–calcined gypsum–water. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, pp. 1121–1125, 2007.

MARROCCOLI, M.; MONTAGNARO, F.; PACE, M. L.. TELESCA, A.; VALENTI, G.L. Synthesis of calcium sulfoaluminate cements from blends of coal combustion ashes with flue gas desulfurization gypsum. In: Processes and Technologies for a Sustainable Energy: XXXIII Event of the Italian Section of the Combustion Institute, 33, 2010, Italia.

MATSCHEI, T.; BELLMANN, F.; STARK, J. Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements. **Advances in Cement Research**, v. 17, pp. 167–178, 2005.

MERCURY, J.M.; AZA, A.H., TURRILLAS, X.; PENA, P. Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio (Parte I). **Boletín de la Sociedad Espanola Cerámica y Vidrio**, v. 42, pp. 269-276, 2003.

NNI, NEN 7375. Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials - Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test, NNI, Amsterdam, 2004.

PAPAGEORGIOU, A.; TSOUVALAS, G.; TSIMAS, S. Use of inorganic setting retarders in cement industry. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, pp. 183–189, 2005.

PERA, J.; BOUMAZA, R.; AMBROISE, J. . Development of a pozzolanic pigment from red mud. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n.10, pp. 1513-1522, 1997.

PEYSSON, S.; PÉRA, J.; CHABANNET, M. Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 35, pp. 226 – 2270, 2005.

POON, C.S.; QIAO, X.C.; LIN, Z.S. Effects of flue gas desulphurization sludge on the pozzolanic reaction of reject-fly-ash-blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 34, pp.1907–1918, 2004.

PULEK, A. K.; MARINKOVIC, S.; POPOV, S.; DJURICIC, M.; DJINOVIC, J. The treatment of gypsum as a product of the flue gas

desulphurization process. Disponível em: http://www.ceramics-silikaty.cz/2005/pdf/2005_02_115.pdf. Acesso em: out. 2010.

QUIAO, X.; POON, C.; LIN, Z. Activation of rejected fly ash using flue gas desulphurization (FGD) sludge. **Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci**, v. 18, pp.84-88, 2003.

QUIAO, X.C.; POON, C.S.; CHEESEMAN, C. Use of flue gas desulphurisation (FGD) waste and rejected fly ash in waste stabilization/solidification systems. **Waste Management**, v. 26, pp. 141–149, 2006.

RAEDER FILHO, M. Caracterização do cimento aluminoso e sua aplicação em concretos de alta resistência (CAR). Dissertação de Mestrado (Engenharia Civil). Universidade Federal do Paraná – UFPR. Curitiba, PR. 2005.

RAMME, B. R.; THARANIYIL, M. P. **Coal combustion products utilization handbook**. 2 ed. United States of America: We Energies, 2004.

RIBEIRO, D.V; MORELLI, M.R.. **Estudo da viabilidade da utilização do resíduo de bauxita como adição ao cimento Portland**. In: CBECiMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 18, 2008, Pernambuco.

SAHU, S.; BROWN, S.A.; LEE, R.J. Thaumasite formation in stabilized coal combustion by-products. **Cement & Concrete Composites**, v. 24, pp. 385–391, 2002.

SANTANA, E.R.R de. **Caracterização e reconstrução mineralógica de carvão, caulim, calcários e de cinzas sulfatadas geradas à temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira**. Tese de Doutorado (Engenharia de Minas). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – URGs. Porto Alegre, RS. 2002.

SANTOS, F. I. G. **Avaliação das propriedades higrótérmicas das argamassas: estudo de caso com as cinzas pesadas**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, SC. 2006.

SANTOS, F. B. F. **Dissolução do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão – abordagem experimental e numérica**. Tese de Doutorado (Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, SC. 2007.

SANTOS, L.V.A; OLIVEIRA, P.A.; PEDROSA, A.M.G; SOUZA, M.J.B. Síntese e caracterização das zeólitas ferrierita e ZSM-5 para pirólise de óleos vegetais. In: X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá, São Paulo.

SCRIVENER, K. Calcium aluminate cements. In: NEWMAN, J.; CHOO, B.S. (Ed.). *Advanced Concrete Technology: Constituent materials*. Oxford: Butterworth Heinemann, 2003.

SHARP, J. H.; MILESTONE, N. B.; HILL, J.; MILLER, E. W. Cementitious systems for encapsulation of intermediate level waste. In: The 9th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, 3, 2003, Oxford.

SILVA FILHO, E.B; ALVES, M.C.M; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, pp. 322-338, 2007.

SILVA, M. G. S. **Desenvolvimento de compósitos à base de gesso e pó de fibras de coco**. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Sergipe – UFS. São Cristovão, SE. 2010.

SIMONIN, F. **Comportement thermomécanique de bétons réfractaires alumineux contenant du spinelle de magnésium**. Tese de Doutorado (Engenharia dos Materiais). Universidade de Lyon, França, 2000.

SINGH, M; UPADHAYAY, S. N; PRASAD, P. M. Preparation of special cements from red mud. **Waste Management**, v.16, n. 8, pp. 665-670, 1996.

STEPHAN, D.; MALLMANN, R.; KNÖFEL D.; HÄRDTL R. High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker - Part II: Influence on the hydration properties. **Cement and Concrete Research**, v. 29, pp. 1959–1967, 1999.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. Thomas Telford Ltd, 1990.

TESÁREK, P.; DRCHALOVA, J.; KOLÍSKO, J.; KOVA, P. R.; ROVNANÍKOVÁ, P.; CERNÝ, R. Flue gas desulfurization gypsum: study of basic mechanical, hydric and thermal properties. **Construction and Building Materials**, v. 21, pp. 1500-1509, 2007.

TSAKIRIDIS P.E; LEONARDOU, S. A.. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. **Journal of Hazardous Materials**, v. 116, pp. 103-110, 2004.

TZOUVALAS, G.; RANTIS, G.; TSIMAS, S. Alternative calcium-sulfate-bearing materials as cement retarders: Part II. FGD gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 34, pp. 2119–2125, 2004.

TZOUVALAS, G.; RANTIS, G.; TSIMAS, S. Performance criteria for the use of FGD gypsum in cement and concrete production. In: GDOUTOS, M.S.K. (Ed.). *Measuring, Monitoring and Modeling Concrete Properties*. Holanda: Springer, pp.373-378, 2006.

UCHIL, J.; FERNANDES, F.M.B; MAHESH, K.K. X-ray diffraction of the phase transformation in NiTi shape memory alloy. **Materials Characterization**, v.58, pp.243-248, 2007.

VALE. Disponível em:
<<http://www.vale.com/vale/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?tpl=home>>. Acesso em: dez. 2010.

VAN DER SLOOT, H.A. Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement–stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment. **Waste Management**, v. 22, pp.181–186, 2002.

VILLAR, L. F. S. **Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita**. Tese de Doutorado (Engenharia Civil). Pontifica Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC. Rio de Janeiro, RJ. 2002.

WANG, W.; WANG, X.; ZHU, J.; WANG, P.; MA, C. Experimental investigation and modeling of sulfoaluminate cement preparation using

desulfurization gypsum and red mud. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 52, pp. 1261–1266, 2013.

WBCSD, World Business Council for Sustainable Development. Disponível em: http://www.wbcsd.org/web/publications/eco_efficiency_creating_more_value.pdf. Acesso: mai. 2011.

YANG, J.; XIAO, B. Development of unsintered construction materials from red mud wastes produced in the sintering alumina process. **Construction and Building Materials**, v.22, pp. 2299-2307, 2008.

YAZICI, H. Utilization of coal combustion by products in building blocks. **Fuel**, v. 86 pp. 929–937, 2007.

YOU, K.S.; UM, N.; HAN, G.C; CHO, H.C; AHN, W. Manufacture of cementitious materials with coal combustion bottom ash and FGD gypsum. In: World of Coal Ash Conference, 3, 2009, United States of America.

ZDRAVKOV, B.; PELOVSKI, Y. Thermal behavior of gypsum based composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, pp., 99-102, 2007.

ZHANG, N.; SUN, H.; LIU, X.; ZHANG, J. Early-age characteristics of red mud–coal gangue cementitious material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, pp. 927–932, 2009.

ZHANG, N.; LIU, X.; SUN, H.; LI, L. Evaluation of blends bauxite-calcination-method red mud with other industrial wastes as a cementitious material: Properties and hydration characteristics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, pp. 329–335, 2011.

ZHOU, Q.; GLASSER, F.P. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120°C. **Cement and Concrete Research**, v. 31, pp. 1333-1339, 2001.

APÊNDICE 1 - ADITIVOS RETARDADORES E HIPERPLASTIFICANTES – PASTAS

Tabela 1: Tempo para formação do primeiro pico das curvas x temperatura e temperatura máxima das pastas com 65% de cimento aluminoso, 35% de gesso FGD e aditivos retardadores

Amostra	Aditivo retardador (%)	Tempo P1 (min)	Temp. máx. (°C)
65%CA+35%FGD - REF	0,00	5,82	39,18
65%CA+35%FGD- 0,025 cít.	0,025	8,40	37,45
65%CA+35%FGD- 0,05 cít.	0,05	10,80	35,92
65%CA+35%FGD- 0,15 cít.	0,15	21,00	37,32
65%CA+35%FGD- 0,025 tart.	0,025	8,40	36,79
65%CA+35%FGD- 0,05 tart.	0,05	6,60	36,24
65%CA+35%FGD- 0,1 tart.	0,10	10,20	36,75
65%CA+35%FGD- 0,2 tart.	0,20	24,00	33,85
65%CA+35%FGD- 0,3 tart.	0,30	32,40	30,79
65%CA+35%FGD- 0,4 tart.	0,40	37,20	25,87

Tabela 2: Tempo para formação do primeiro pico das curvas x temperatura e temperatura máxima das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD e aditivos retardadores

Amostra	Aditivo retardador (%)	Tempo P1 (min)	Temp. máx. (°C)
70%CA+30%FGD - 0,02 cít.	0,02	7,14	38,87
70%CA+30%FGD - 0,05 cít.	0,05	10,32	41,48
70%CA+30%FGD - 0,10 cít.	0,10	14,64	41,62
70%CA+30%FGD - 0,12 cít.	0,12	17,64	42,22
70%CA+30%FGD - 0,15 cít.	0,15	20,82	40,23
70%CA+30%FGD - 0,02 tart.	0,02	7,02	37,82
70%CA+30%FGD - 0,05 tart.	0,05	8,34	39,15
70%CA+30%FGD - 0,10 tart.	0,10	12,84	40,62
70%CA+30%FGD - 0,12 tart.	0,12	15,84	40,44
70%CA+30%FGD - 0,20 tart.	0,20	22,14	37,55

Tabela 3: Tempo para formação do primeiro pico das curvas tempox temperatura das pastas com 70% de cimento aluminoso, 30% de gesso FGD, ácido cítrico, aditivo hiperplastificante e pasta referência

Amostra	Tempo P1 (min)
70%CA+30%FGD - REF	8,82
70%CA+30%FGD- 0,05cít.	10,32
70%CA+30%FGD- 0,1hiper.+ 0,05cít.	12,18
70%CA+30%FGD - 0,2hiper.+ 0,05cít.	13,50
70%CA+30%FGD - 0,3hiper.+ 0,05cít.	16,68
70%CA+30%FGD - 0,1cít.	14,64
70%CA+30%FGD - 0,1hiper.+ 0,1cít.	19,32
70%CA+30%FGD - 0,2hiper.+ 0,1cít.	20,82
70%CA+30%FGD - 0,3hiper.+ 0,1cít.	21,66

APÊNDICE 2 -TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) DAS PASTAS COM CIMENTO ALUMINOSO E GESSO FGD

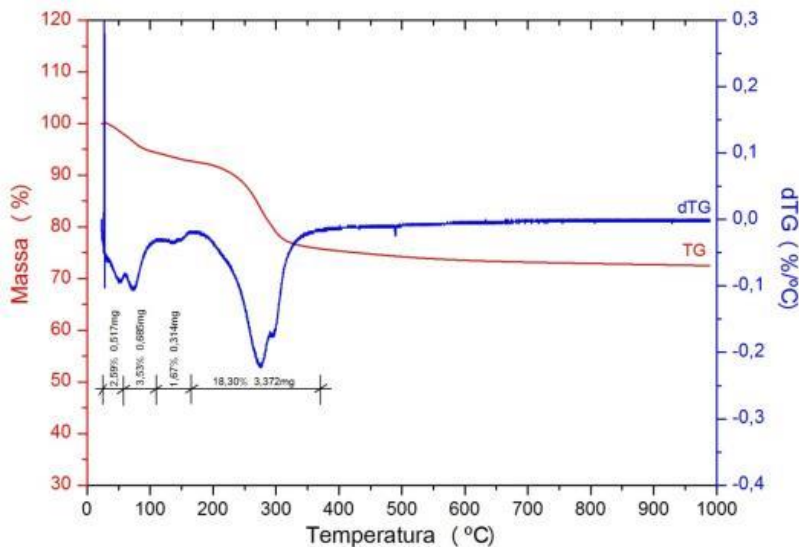


Figura 1 - Pasta com 100% de cimento aluminoso

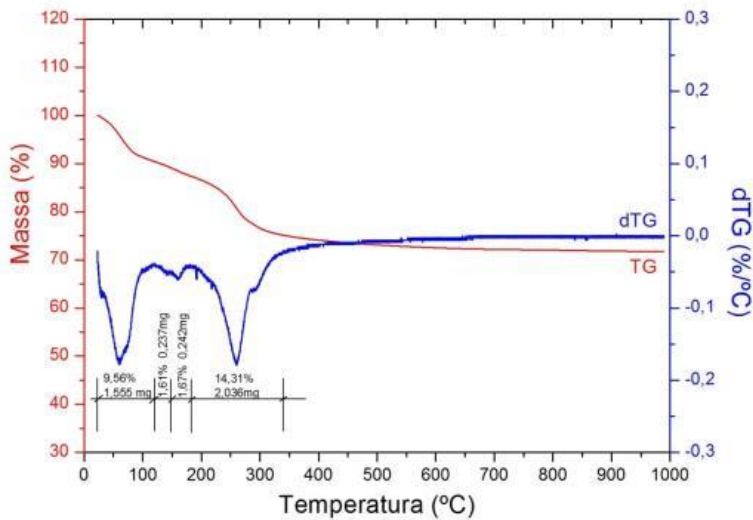


Figura 2 – Pasta com 5% de gesso FGD e 95% de cimento aluminoso

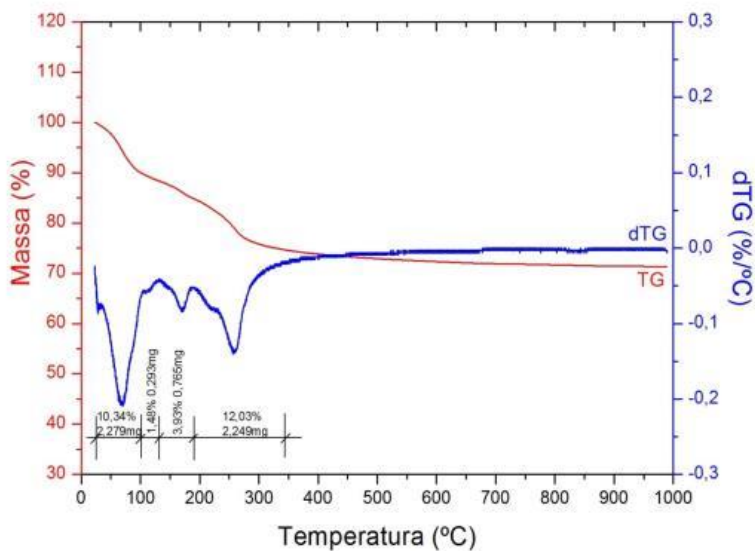


Figura 3 – Pasta com 10% de gesso FGD e 90% de cimento aluminoso

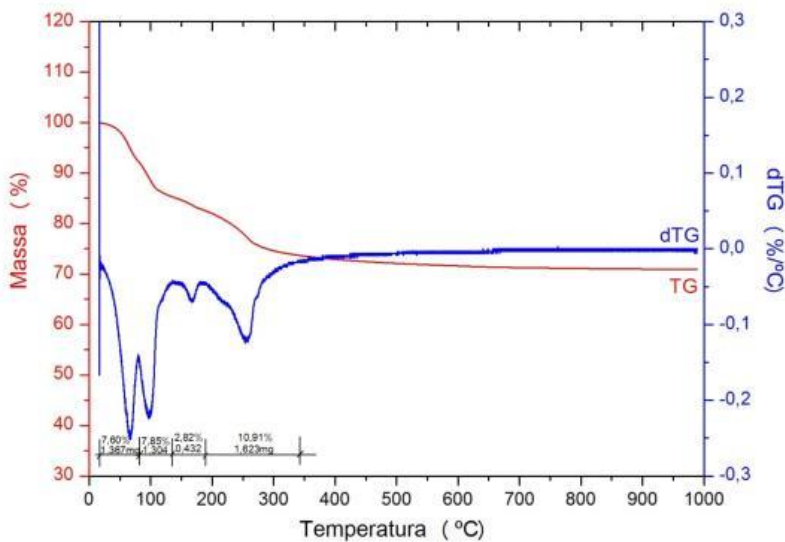


Figura 4 – Pasta com 15% de gesso FGD e 85% de cimento aluminoso

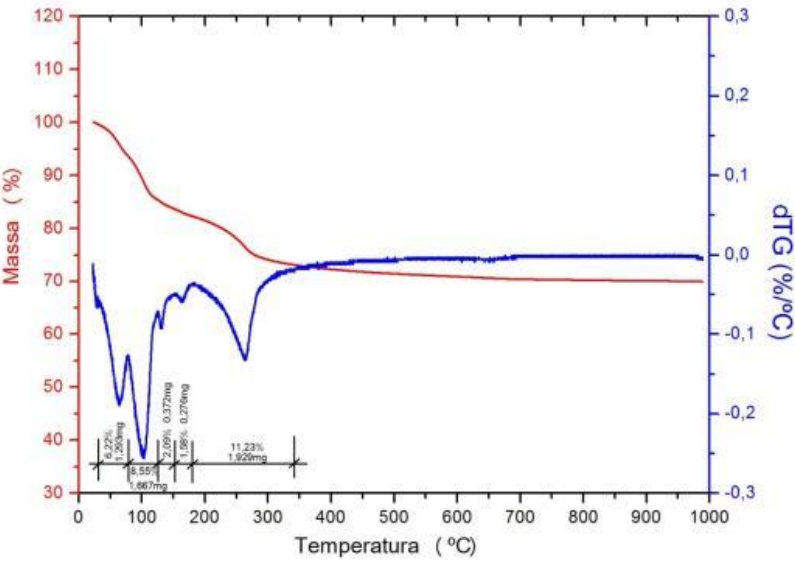


Figura 5 – Pasta com 20% de gesso FGD e 80% de cimento aluminoso

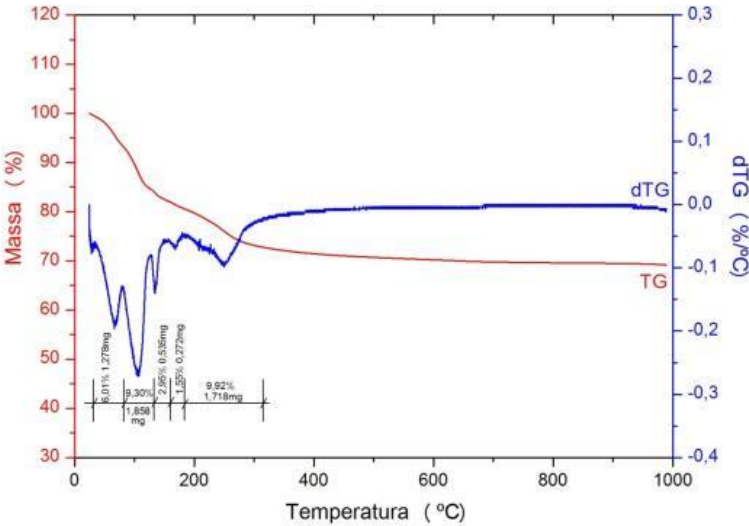


Figura 6 – Pasta com 25% de gesso FGD e 75% de cimento aluminoso

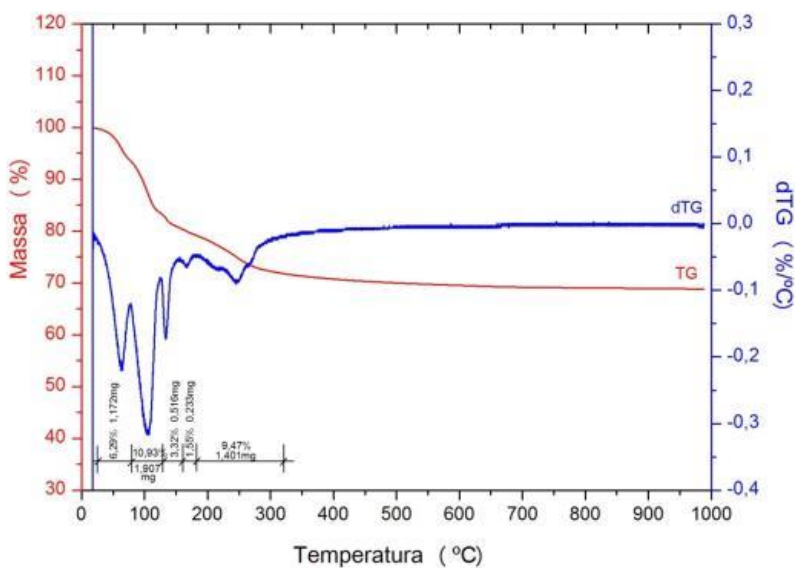


Figura 7 – Pasta com 30% de gesso FGD e 70% de cimento aluminoso

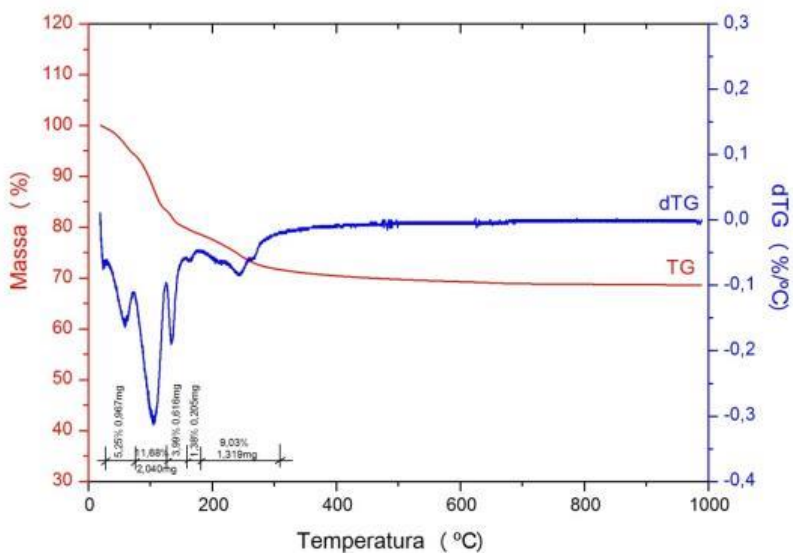


Figura 8 – Pasta com 35% de gesso FGD e 65% de cimento aluminoso

APÊNDICE 3 - ESTUDO DE DOSAGEM DOS AGLOMERANTES EM ARGAMASSAS

Tabela 1: Dosagem das argamassas com 95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%LV e argamassas com 85%CAFGD(65%CA+35%FGD)+15%LV

Amostra	CA (%)	FGD (%)	LV (%)	a/agl.	Hiper.(%)
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%LV+0,6 hiper.	85,50	9,50	5,00	0,40	0,60
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%LV+0,7 hiper.	85,50	9,50	5,00	0,40	0,70
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%LV+0,8 hiper.	85,50	9,50	5,00	0,40	0,80
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%LV+0,9 hiper.	85,50	9,50	5,00	0,40	0,90
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%LV+1,0 hiper.	85,50	9,50	5,00	0,40	1,00
85%CAFGD(65%CA+35%FGD)+15%LV+0,6 hiper.	55,30	29,70	15,00	0,40	0,60
85%CAFGD(65%CA+35%FGD)+15%LV+0,7 hiper.	55,30	29,70	15,00	0,40	0,70
85%CAFGD(65%CA+35%FGD)+15%LV+0,8 hiper.	55,30	29,70	15,00	0,40	0,80
85%CAFGD(65%CA+35%FGD)+15%LV+0,9 hiper.	55,30	29,70	15,00	0,40	0,90
85%CAFGD(65%CA+35%FGD)+15%LV+1,0 hiper.	55,30	29,70	15,00	0,40	1,00

Tabela 2: Dosagem das argamassas com 95%CAFGD (90%CA+10%FGD)+5%CZP e argamassas 70%CAFGD (65%CA+35%FGD)+30%CZP

Amostra	CA (g)	FGD (g)	CZP (g)	a/agl.	Hiper.(%)
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%CZP+0,6 hiper.	85,50	9,50	5,00	0,40	0,60
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%CZP+0,7 hiper.	85,50	9,50	5,00	0,40	0,70
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%CZP+0,8 hiper.	85,50	9,50	5,00	0,40	0,80
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%CZP+0,9 hiper.	85,50	9,50	5,00	0,40	0,90
95%CAFGD(90%CA+10%FGD)+5%CZP+1,0 hiper.	85,50	9,50	5,00	0,40	1,00
70%CAFGD(65%CA+35%FGD)+30%CZP+0,6 hiper.	45,50	24,50	30,00	0,40	0,60
70%CAFGD(65%CA+35%FGD)+30%CZP+0,7 hiper.	45,50	24,50	30,00	0,40	0,70
70%CAFGD(65%CA+35%FGD)+30%CZP+0,8 hiper.	45,50	24,50	30,00	0,40	0,80
70%CAFGD(65%CA+35%FGD)+30%CZP+0,9 hiper.	45,50	24,50	30,00	0,40	0,90
70%CAFGD(65%CA+35%FGD)+30%CZP+1,0 hiper.	45,50	24,50	30,00	0,40	1,00

Tabela 3: Dosagem das argamassas com 95% CAFGD (75%CA+25%FGD)+5%LV e 85% CAFGD(75%CA+25%FGD)+15%LV

Amostra	CA (%)	FGD (%)	LV (%)	a/agl.	Hiper. (%)
95% CAFGD(75%CA+25%FGD)+5%LV +0,6hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	0,60
95% CAFGD(75%CA+25%FGD)+5%LV+0,7hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	0,70
95% CAFGD(75%CA+25%FGD)+5%LV+0,8hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	0,80
95% CAFGD(75%CA+25%FGD)+5%LV+0,9hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	0,90
95% CAFGD(75%CA+25%FGD)+5%LV+1,0hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	1,00
95% CAFGD(75%CA+25%FGD)+5%LV+1,1hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	1,10
95% CAFGD(75%CA+25%FGD)+5%LV+1,2hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	1,20
85% CAFGD(75%CA+25%FGD)+15%LV+0,6hiper.	63,75	21,25	15,00	0,40	0,60
85% CAFGD(75%CA+25%FGD)+15%LV+0,7hiper.	63,75	21,25	15,00	0,40	0,70
85% CAFGD(75%CA+25%FGD)+15%LV+0,8hiper.	63,75	21,25	15,00	0,40	0,80
85% CAFGD(75%CA+25%FGD)+15%LV+0,9hiper.	63,75	21,25	15,00	0,40	0,90
85% CAFGD(75%CA+25%FGD)+15%LV+1,0hiper.	63,75	21,25	15,00	0,40	1,00
85% CAFGD(75%CA+25%FGD)+15%LV+1,1hiper.	63,75	21,25	15,00	0,40	1,10
85% CAFGD(75%CA+25%FGD)+15%LV+1,2hiper.	63,75	21,25	15,00	0,40	1,20

**Tabela 4: Dosagem das argamassas com 95%CAFGD
(75%CA+25%FGD)+5%CZP**

Amostra	CA (%)	FGD (%)	CZP (%)	a/agl.	Hiper. (%)
95%CAFGD(75%CA+25%FGD) +5%CZP+0,6hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	0,60
95%CAFGD(75%CA+25%FGD) +5%CZP+0,7hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	0,70
95%CAFGD(75%CA+25%FGD) +5%CZP+0,8hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	0,80
95%CAFGD(75%CA+25%FGD) +5%CZP+0,9hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	0,90
95%CAFGD(75%CA+25%FGD) +5%CZP+1,0hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	1,00
95%CAFGD(75%CA+25%FGD) +5%CZP+1,1hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	1,10
95%CAFGD(75%CA+25%FGD) +5%CZP+1,2hiper.	71,25	23,75	5,00	0,40	1,20

**Tabela 5: Dosagem das argamassas com 95% CAFGD
(80% CA+20%FGD)+5%LV e 85% CAFGD(80% CA+20%FGD)+15%LV**

Amostra	CA (%)	FGD (%)	LV (%)	a/agl.	Hiper. (%)
95% CAFGD(80% CA+20%FGD) +5%LV+0,6hiper.	76,00	19,00	5,00	0,40	0,60
95% CAFGD(80% CA+20%FGD) +5%LV+0,7hiper.	76,00	19,00	5,00	0,40	0,70
95% CAFGD(80% CA+20%FGD) +5%LV+0,8hiper.	76,00	19,00	5,00	0,40	0,80
95% CAFGD(80% CA+20%FGD) +5%LV+0,9hiper.	76,00	19,00	5,00	0,40	0,90
95% CAFGD(80% CA+20%FGD) +5%LV+1,0hiper.	76,00	19,00	5,00	0,40	1,00
95% CAFGD(80% CA+20%FGD) +5%LV+1,1hiper.	76,00	19,00	5,00	0,40	1,10
95% CAFGD(80% CA+20%FGD) +5%LV+1,2hiper.	76,00	19,00	5,00	0,40	1,20
85% CAFGD(80% CA+20%FGD) +15%LV+0,6hiper.	68,00	17,00	15,00	0,40	0,60
85% CAFGD(80% CA+20%FGD) +15%LV+0,7hiper.	68,00	17,00	15,00	0,40	0,70
85% CAFGD(80% CA+20%FGD) +15%LV+0,8hiper.	68,00	17,00	15,00	0,40	0,80
85% CAFGD(80% CA+20%FGD) +15%LV+0,9hiper.	68,00	17,00	15,00	0,40	0,90
85% CAFGD(80% CA+20%FGD) +15%LV+1,0hiper.	68,00	17,00	15,00	0,40	1,00
85% CAFGD(80% CA+20%FGD) +15%LV+1,1hiper.	68,00	17,00	15,00	0,40	1,10
85% CAFGD(80% CA+20%FGD) +15%LV+1,2hiper.	68,00	17,00	15,00	0,40	1,20

**Tabela 6: Dosagem das argamassas com
80% CAFGD(80% CA+20% FGD)+15% LV+5% CZP e a/agl. =0,45**

Amostra	CA (%)	FGD (%)	LV (%)	CZP (%)	a/agl.	Hiper. (%)
80% CAFGD(80% CA+20% FGD) +15% LV+5% CZP-0,6 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,45	0,60
80% CAFGD(80% CA+20% FGD) +15% LV+5% CZP-0,7 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,45	0,70
80% CAFGD(80% CA+20% FGD) +15% LV+5% CZP-0,8 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,45	0,80
80% CAFGD(80% CA+20% FGD) +15% LV+5% CZP-0,9 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,45	0,90
80% CAFGD(80% CA+20% FGD) +15% LV+5% CZP-1,0 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,45	1,00
80% CAFGD(80% CA+20% FGD) +15% LV+5% CZP-1,1 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,45	1,10
80% CAFGD(80% CA+20% FGD) +15% LV+5% CZP-1,2 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,45	1,20
80% CAFGD(80% CA+20% FGD) +15% LV+5% CZP-1,3 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,45	1,30

**Tabela 7: Dosagem das argamassas com
80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+15%LV+5%CZP e a/agl. =0,50**

Amostra	CA (%)	FGD (%)	LV (%)	CZP (%)	a/agl.	Hiper. (%)
80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+ 15%LV+5%CZP-0,6 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,50	0,60
80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+ 15%LV+5%CZP-0,7 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,50	0,70
80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+ 15%LV+5%CZP-0,8 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,50	0,80
80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+ 15%LV+5%CZP-0,9 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,50	0,90
80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+ 15%LV+5%CZP-1,0 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,50	1,00
80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+ 15%LV+5%CZP-1,1 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,50	1,10
80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+ 15%LV+5%CZP-1,2 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,50	1,20
80%CAFGD(80%CA+20%FGD)+ 15%LV+5%CZP-1,3 hiper.	64,00	16,00	15,00	5,00	0,50	1,30

**Tabela 8: Dosagem das argamassas com
80% CAFGD(95% CA+5% FGD)+15% LV+5% CZP e a/agl. =0,50**

Amostra	CA (%)	FGD (%)	LV (%)	CZP (%)	a/agl.	Hiper. (%)
80% CAFGD(95% CA+5% FGD) +15% LV+5% CZP-0,4 hiper.	76,00	4,00	15,00	5,00	0,50	0,40
80% CAFGD(95% CA+5% FGD) +15% LV+5% CZP-0,5 hiper.	76,00	4,00	15,00	5,00	0,50	0,50
80% CAFGD(95% CA+5% FGD) +15% LV+5% CZP-0,6 hiper.	76,00	4,00	15,00	5,00	0,50	0,60
80% CAFGD(95% CA+5% FGD) +15% LV+5% CZP-0,7 hiper.	76,00	4,00	15,00	5,00	0,50	0,70
80% CAFGD(95% CA+5% FGD) +15% LV+5% CZP-0,8 hiper.	76,00	4,00	15,00	5,00	0,50	0,80
80% CAFGD(95% CA+5% FGD) +15% LV+5% CZP-0,9 hiper.	76,00	4,00	15,00	5,00	0,50	0,90
80% CAFGD(95% CA+5% FGD) +15% LV+5% CZP-1,0 hiper.	76,00	4,00	15,00	5,00	0,50	1,00
80% CAFGD(95% CA+5% FGD) +15% LV+5% CZP-1,1 hiper.	76,00	4,00	15,00	5,00	0,50	1,10
80% CAFGD(95% CA+5% FGD) +15% LV+5% CZP-1,2 hiper.	76,00	4,00	15,00	5,00	0,50	1,20
80% CAFGD(95% CA+5% FGD) +15% LV+5% CZP-1,3 hiper.	76,00	4,00	15,00	5,00	0,50	1,30

**Tabela 9: Dosagem das argamassas com
80% CAFGD(90%CA+10%FGD)+15%LV+5%CZP e a/agl. =0,50**

Amostra	CA (%)	FGD (%)	LV (%)	CZP (%)	a/agl.	Hiper. (%)
80% CAFGD(90%CA+10%FGD) +15%LV+5%CZP-0,4 hiper.	72,00	8,00	15,00	5,00	0,50	0,40
80% CAFGD(90%CA+10%FGD) +15%LV+5%CZP-0,5 hiper.	72,00	8,00	15,00	5,00	0,50	0,50
80% CAFGD(90%CA+10%FGD) +15%LV+5%CZP-0,6 hiper.	72,00	8,00	15,00	5,00	0,50	0,60
80% CAFGD(90%CA+10%FGD) +15%LV+5%CZP-0,7 hiper.	72,00	8,00	15,00	5,00	0,50	0,70
80% CAFGD(90%CA+10%FGD) +15%LV+5%CZP-0,8 hiper.	72,00	8,00	15,00	5,00	0,50	0,80
80% CAFGD(90%CA+10%FGD) +15%LV+5%CZP-0,9 hiper.	72,00	8,00	15,00	5,00	0,50	0,90
80% CAFGD(90%CA+10%FGD) +15%LV+5%CZP-1,0 hiper.	72,00	8,00	15,00	5,00	0,50	1,00
80% CAFGD(90%CA+10%FGD) +15%LV+5%CZP-1,1 hiper.	72,00	8,00	15,00	5,00	0,50	1,10
80% CAFGD(90%CA+10%FGD) +15%LV+5%CZP-1,2 hiper.	72,00	8,00	15,00	5,00	0,50	1,20
80% CAFGD(90%CA+10%FGD) +15%LV+5%CZP-1,3 hiper.	72,00	8,00	15,00	5,00	0,50	1,30

**Tabela 10: Dosagem das argamassas com
80% CAFGD(85% CA+15% FGD)+15% LV+5% CZP e a/agl. =0,50**

Amostra	CA (%)	FGD (%)	LV (%)	CZP (%)	a/agl.	Hiper. (%)
80% CAFGD(85% CA+15% FGD) +15% LV+5% CZP-0,4 hiper.	68,00	12,00	15,00	5,00	0,50	0,40
80% CAFGD(85% CA+15% FGD) +15% LV+5% CZP-0,5 hiper.	68,00	12,00	15,00	5,00	0,50	0,50
80% CAFGD(85% CA+15% FGD) +15% LV+5% CZP-0,6 hiper.	68,00	12,00	15,00	5,00	0,50	0,60
80% CAFGD(85% CA+15% FGD) +15% LV+5% CZP-0,7 hiper.	68,00	12,00	15,00	5,00	0,50	0,70
80% CAFGD(85% CA+15% FGD) +15% LV+5% CZP-0,8 hiper.	68,00	12,00	15,00	5,00	0,50	0,80
80% CAFGD(85% CA+15% FGD) +15% LV+5% CZP-0,9 hiper.	68,00	12,00	15,00	5,00	0,50	0,90
80% CAFGD(85% CA+15% FGD) +15% LV+5% CZP-1,0 hiper.	68,00	12,00	15,00	5,00	0,50	1,00
80% CAFGD(85% CA+15% FGD) +15% LV+5% CZP-1,1 hiper.	68,00	12,00	15,00	5,00	0,50	1,10
80% CAFGD(85% CA+15% FGD) +15% LV+5% CZP-1,2 hiper.	68,00	12,00	15,00	5,00	0,50	1,20
80% CAFGD(85% CA+15% FGD) +15% LV+5% CZP-1,3 hiper.	68,00	12,00	15,00	5,00	0,50	1,30

APÊNDICE 4- RETAS: SORPTIVIDADES DAS ARGAMASSAS

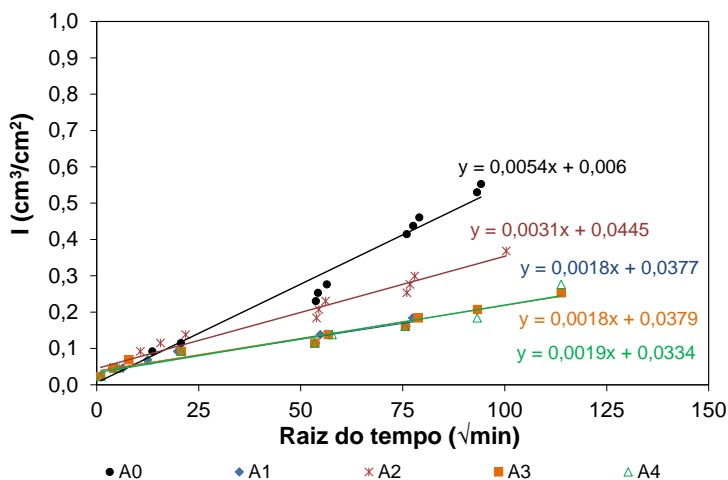


Figura 1– Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas A

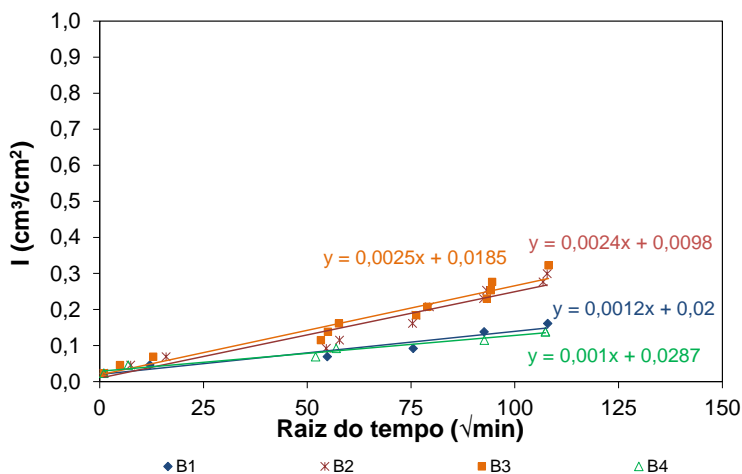


Figura 2– Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas B1 a B4

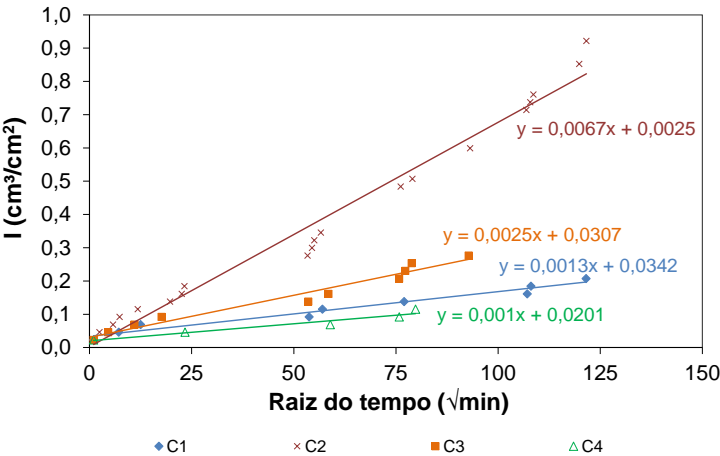


Figura 3– Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas C1 a C4

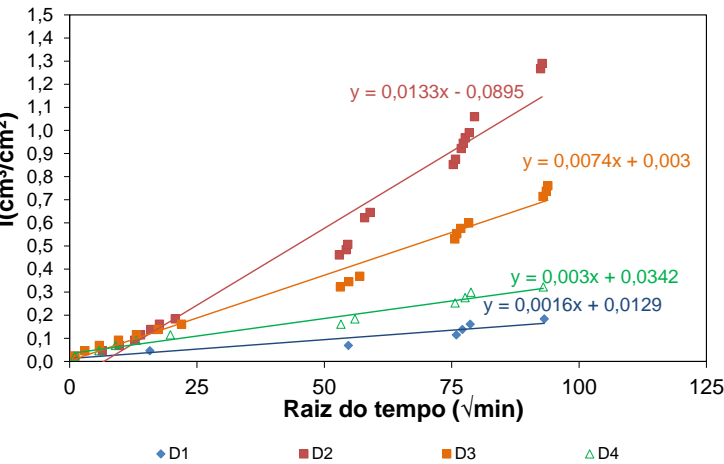


Figura 4– Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas D1 a D4

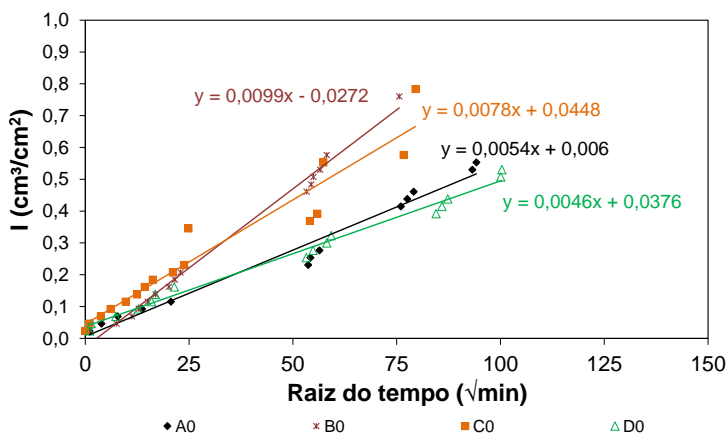


Figura 5– Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas A0, B0, C0 e D0

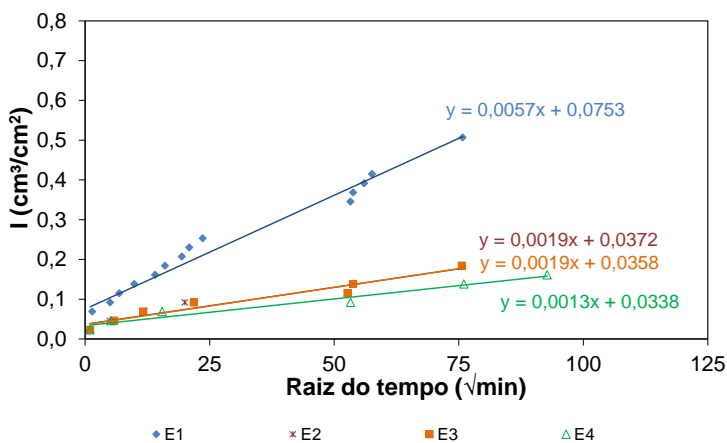


Figura 6– Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas E1 a E4

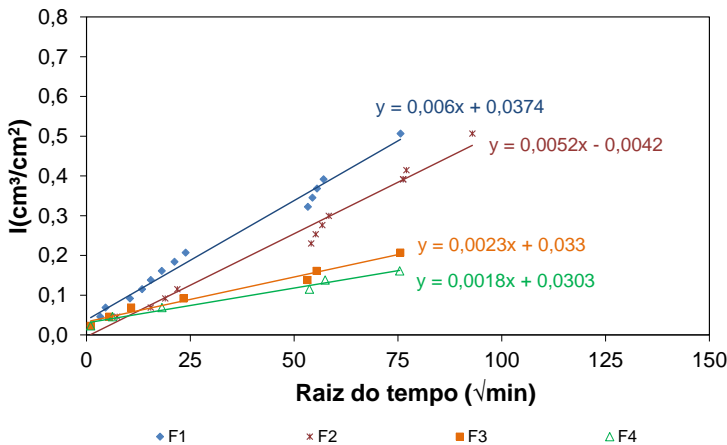


Figura 7– Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas F1 a F4

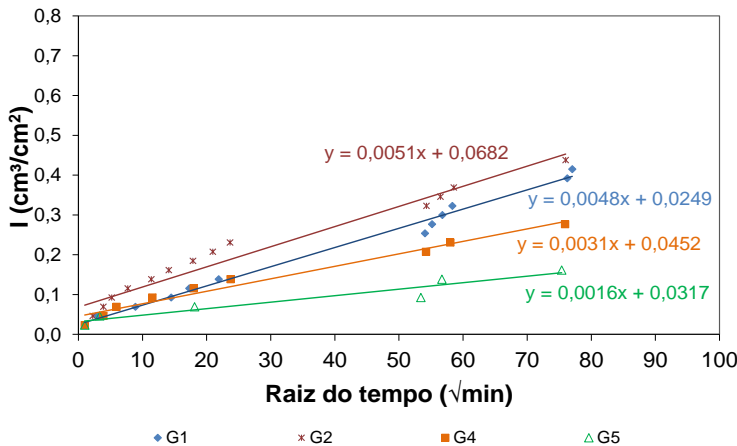


Figura 8– Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas G1 a G4

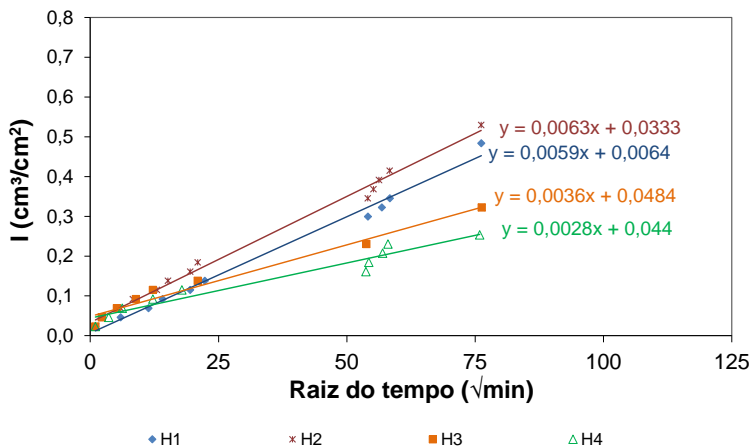


Figura 9– Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas H1 a H4